

Über stabile und instabile
Sulfurane (Schwefel-Ylide)

FRANZ SCHEIDL

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555206_0098

Über stabile und instabile Sulfurane (Schwefel-Ylide)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Franz Scheidl

aus

München

München

November 1964



Berichterstatter: 1. Professor Dr. H. Behringer
2. Professor Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1965

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1962 bis September 1964 im Institut für Organische Chemie der Universität München auf Vorschlag und unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Hans Behringer ausgeführt.

Herrn Professor Dr. H. B e h r i n g e r

sei hier ganz besonders für die wertvolle Beratung und die stete Förderung meiner Arbeit sowie für das ausgezeichnete Arbeitsverhältnis in seinem Mitarbeiterkreis gedankt.

Herrn Professor Dr. Rolf H u i s g e n

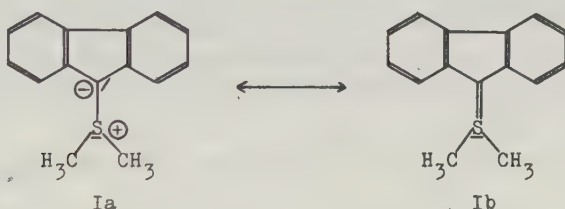
gebührt mein Dank für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	5
II. Stabile Schwefel-Ylide (Sulfurane)	8
A. Dimethylsulfonium-9-fluorenyl-ylid	8
B. Dimethylsulfonium-cyclopentadienyl-ylid	10
1. Darstellung und physikalische Eigenschaften	10
2. Reaktionen unter Aufhebung der Ylid-Struktur	13
3. Elektrophile Substitutionen	14
4. Umsetzung mit Diazoniumsalzen	19
C. Darstellungsversuche weiterer stabiler Schwefel-Ylide	23
III. Instabile Schwefel-Ylide als Zwischenstufen	25
A. Reduktion von Dimethyl-alkyl-yliden mit komplexen Hydriden	25
1. mit Lithiumaluminiumhydrid	25
2. mit Natriumborhydrid	26
3. Mechanismus der Reduktion	27
B. Basenbehandlung von Dimethyl-dicyanomethyl-sulfonium-bromid	29
IV. Reaktion von Sulfinsäurechloriden mit Phosphoranen	31
Zusammenfassung	32
Experimenteller Teil	
I. Dimethylsulfonium-9-fluorenyl-ylid	34
II. Dimethylsulfonium-cyclopentadienyl-ylid	37
1. Darstellung und physikalische Eigenschaften	37
2. Katalytische Hydrierung	39
3. Salzbildung	39
4. Elektrophile Substitutionen	41
5. Umsetzung mit Diazoniumsalzen	49
III. Darstellungsversuche weiterer stabiler Sulfurane	54
IV. Lithiumalanat- und Natriumborhydrid-Reduktion instabiler Sulfurane	57
1. Darstellung von Dimethyl-alkyl-sulfonium-bromiden	57
2. Reduktion mit Lithiumalanat	60
3. Reduktion mit Natriumborhydrid	62
4. Umsetzungen zur Klärung des Reaktionsverlaufes	63
V. Basenbehandlung von Dimethyl-dicyanomethyl-sulfonium-bromid	66
VI. Umsetzung von Carbäthoxymethylen-triphenylphosphoran mit Sulfinsäurechloriden	67
Literaturverzeichnis	68

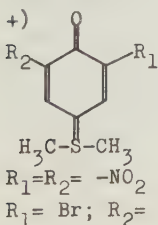
I. Einleitung und Problemstellung

C.K. I n g o l d und J.A. J e s s o p¹⁾ erhielten im Jahre 1930 bei der Behandlung von Dimethyl-9-fluorenyl-sulfonium-bromid mit wässrigen Laugen eine Verbindung, die sie als "Dimethyl-sulfonium-9-fluorenylid" bezeichneten. Ließ man diese Substanz mit Säuren reagieren, so wurde das eingesetzte Sulfoniumsalz zurückerhalten. Ingold hatte also als erster ein, wenn auch recht instabiles Schwefel-Ylid in der Hand, dem er die polare Struktur Ia zuschrieb:⁺⁾



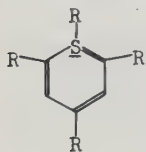
Fünf Jahre später gelang es E.D. H u g h e s und K.I. K u r i - y a n²⁾, die Stabilität durch Einführung von einer bzw. zwei Nitrogruppen in die 2- bzw. 2,7-Position von I erheblich zu steigern. Erst 10 Jahre darnach bestimmten G.M. P h i l l i p s und Mitarbeiter³⁾ das Dipolmoment von I und fanden den hohen Wert von $6,2 \pm 0,2$ D. Als eine der möglichen mesomeren Grenzformen diskutierten sie dabei auch Ib.

Über das chemische Verhalten dieser Verbindungen ist bis in die jüngste Zeit nichts bekannt geworden. Erst A.W. J o h n s o n und R.B. L a C o u n t⁴⁾ setzten das Ylid I mit Aldehyden und Nitrosobenzolen um, wobei sie Epoxide und Nitrone erhielten. Sie formulierten die Reaktionen über eine Betain-Zwischenstufe.



Z i n c k e et al.⁵⁾ diskutierten schon im Jahre 1907 entsprechende Formeln für ihre "Thionium-chinone", Verbindungen, die sie aus substituierten Dimethyl-p-hydroxyphenyl-sulfoniumsalzen erhielten.

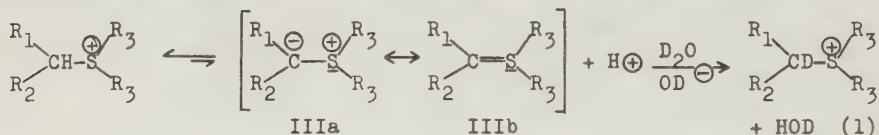
Als mehr oder weniger stabiles Schwefel-Ylid muß an dieser Stelle das von G. S u l d und C.C. P r i c e⁶⁾ dargestellte amorphe, hinfällige "Thiabenzol" II angeführt werden. Dieses und die später erhaltenen "Thianaphthalene" und "Thiaanthracene"⁷⁾ stellen neue interessante Heterocyclen dar.



II

R = -C₆H₅

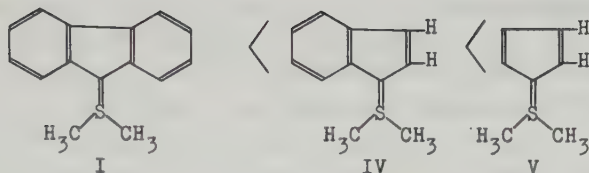
Schwefel-Ylide wurden in letzter Zeit mehrfach auch als reaktionsfähige Zwischenstufen diskutiert. So formulierten W. von E. D o e r i n g und A.K. H o f f m a n n⁸⁾ die H/D-Austauschreaktionen bei Sulfoniumsalzen (Trimethyl-sulfonium- und Bicyclo-(221)-heptan-1-sulfonium-halogenid) über ein Sulfonium-methylid der allgemeinen Formel III:



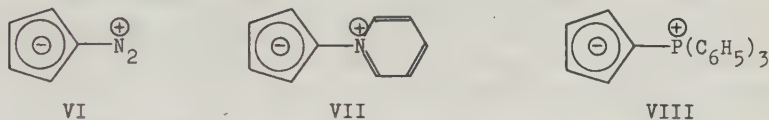
Ein Ylid als Zwischenstufe nahmen auch V. F r a n z e n et al.⁹⁾ und A.W. J o h n s o n et al.¹⁰⁾ für die Umsetzungen von Sulfoniumsalzen mit metallorganischen Verbindungen an, bei welchen die Entstehung von Carbenen nachgewiesen wurde. Die Carbene sollen dabei durch den Zerfall intermediär gebildeter Ylide unter Abspaltung von Thioäthern entstehen.

Faßt man die bisherigen Erfahrungen zusammen, so ist es augenscheinlich, daß die Stabilität der Schwefel-Ylide zunimmt, je mehr Sulfonium-Betaincharakter die Systeme aufweisen (z.B. Nitrosubstitution bei den Fluorenderivaten).

Es ist bekannt, daß in der Reihe Fluoren, Inden und Cyclopentadien die Stabilität der entsprechenden Anionen wächst, so daß man auch bei den zugehörigen Schwefel-Yliden mit einer Stabilitätszunahme rechnen kann. Gegenüber I besitzen IV und V in der β - und δ -Position zum Schwefel substituierbare Wasserstoffatome, welche die direkte Einführung sehr verschiedenartiger Substituenten in die Ringsysteme ermöglichen sollten:



Bei der Suche nach einem stabilen, gut zu handhabendem Schwefel-Ylid konnte auch nicht übersehen werden, daß in der Cyclopentadienreihe schon seit einigen Jahren Ylide mit anderen Heteroatomen bekannt waren, die durch besondere Stabilität ausgezeichnet sind:



Die Verbindung VI wurde von C.H. De P u y und W.v.E. D o e r i n g¹¹⁾, VII von D. L l o y d et al.¹²⁾, und VIII von F. R a m i r e z und S. L e v y¹³⁾ dargestellt.

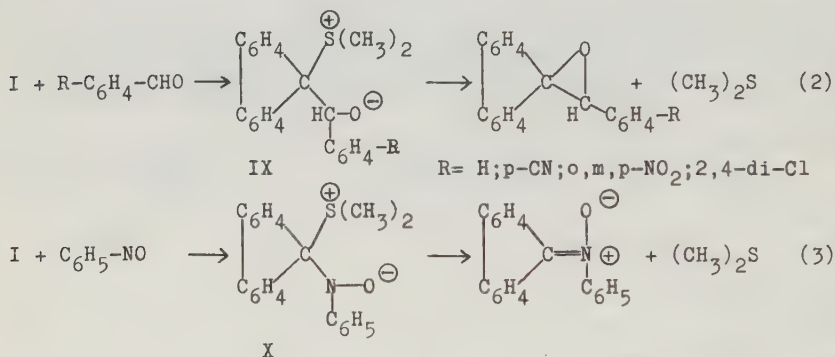
Die erwähnten und viele andere kinetische und präparative Befunde¹⁴⁾ sprechen entschieden für die Existenz von $p\pi-d\pi$ -Bindungen zwischen Kohlenstoff als Elektronendonator und Sulfonium-Schwefel als Akzeptor, während vom theoretischen Standpunkt aus in dieser Frage noch keine allgemeine Übereinstimmung erzielt wurde¹⁵⁾.

In dieser Arbeit werden im ersten Teil Reaktionen des "Ingold-Ylides" I behandelt und Versuche beschrieben, die zu einem stabilen Schwefel-Ylid der Cyclopentadienreihe führten. Einschlägige Umsetzungen des letzteren Ylides ergaben zum Teil extrem stabile neue S-Ylide. Im zweiten Teil werden Reaktionen diskutiert, bei denen in den meisten Fällen eine Schwefel-Ylid-Struktur als Zwischenstufe angenommen werden kann.

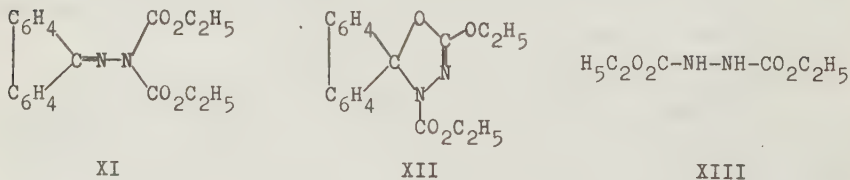
II. Stabile Schwefel-Ylide ⁺).

A. Umsetzungen mit dem "Ingold-Ylid" I

Bei den bereits erwähnten Umsetzungen des Sulfurans I mit aromatischen Aldehyden und Nitrosobenzol, welche A.W. Johnson⁴⁾ untersucht hat, handelt es sich um eine Substitution der Dimethylthioäther-Gruppe; als Zwischenstufen werden die Betaine IX und X formuliert:



Ich untersuchte die Reaktion von I mit Azodicarbonsäure-diäthylester. Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wurden die Verbindungen XI, XII und XIII gefaßt:



Beim Arbeiten in siedendem Benzol faßten wir eine gelbe Substanz, die sich als das Hydrazone XI des Fluorenon herausstellte. In einem, al-

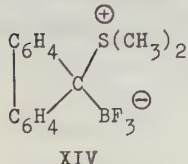
⁺) Neben der Bezeichnung Sulfonium-methylid ("Schwefel-Ylid") kann man die Verbindungen dieses Typs - in Analogie zu den Phosphoranen - als Sulfurane bezeichnen.

lerdings nicht reproduzierbaren Versuch wurde beim Erwärmen von I mit Azodicarbonsäure-diäthylester das Oxdiazolin XII isoliert, das von H. S t a u d i n g e r¹⁶⁾ aus Diazofluoren und dem Ester erhalten wurde. Es ist nun bekannt, daß sich das Oxdiazolin XII bei Temperaturen über 50°C in das Hydrazon XI irreversibel umlagert¹⁷⁾.

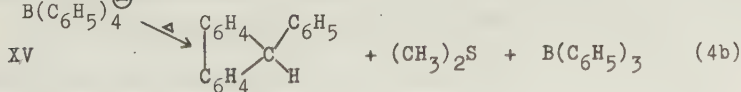
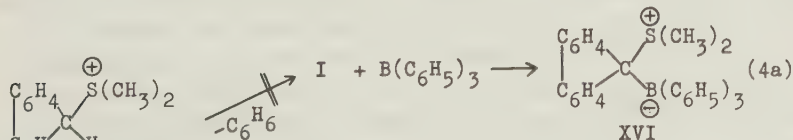
Bei Versuchen, in Benzol mit äquimolaren Mengen (1/100 Mol-Ansätze) der Komponenten bei Raumtemperatur zu arbeiten, wurde stets Hydrazo-dicarbonsäure-diäthylester XIII isoliert. Seine Entstehung kann man sich durch Hydrolyse des Oxdiazolins XII erklären, wobei XIII und (nicht isoliertes) Fluorenon entsteht. In völlig wasserfreiem Medium zu arbeiten war leider kaum möglich, da das eingesetzte Ylid I in wässriger Lösung hergestellt wurde und dieses nicht genügend stabil ist, um lange und scharf genug getrocknet zu werden.

Zusammenfassend darf man annehmen, daß diese Umsetzungen einen analogen Verlauf wie die Aldehyd- bzw. Nitrosobenzol-Reaktionen nahmen.

Versuche, das Ylid I mit Bortrifluorid-ätherat zu einem Betain der Struktur XIV umzusetzen, führte nicht zum Ziel. Nach den Analysen handelte es sich lediglich um das 9-Fluorenyl-dimethyl-sulfoniumsalz mit dem Anion HOBf_3^- . Vermutlich verhinderte das nicht auszuschließende Wasser (s.o.) die gewünschte Reaktion.



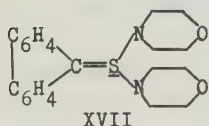
Anders als erwartet verlief die Thermolyse von 9-Fluorenyl-dimethyl-sulfonium-tetraphenylboranat XV. Es bestand die Möglichkeit, daß ein intermediär auftretendes Phenylanion als extrem starke Base das acide Wasserstoffatom unter Benzolbildung eliminiert und so entstandenes Sulfuran I mit Triphenylbor das Betain XVI bildet (Gleichung 4a).



Jedoch wurde statt XVI nur 9-Phenyl-fluoren neben Dimethylsulfid erhalten (Gleichung 4b). Ein außerdem anfallendes, borhaltiges und nicht identifiziertes Produkt stellte wohl ein Umwandlungsprodukt des sehr sauerstoffempfindlichen Triphenylbors dar.

Wahrscheinlich handelte es sich nur um eine nucleophile Substitution des Thioäthers im Sulfonium-ion XV.

Von Interesse schien uns ferner die Umsetzung von 9-Brom-fluoren mit Bis-morpholino-N,N'-sulfid¹⁸⁾, die zu 9-Fluorenyl-(bis-morpholino)-sulfonium-bromid führen sollte, von welchem aus ein neuer Typ von Sulfuranen (XVII) zugänglich wäre.



Leider nahm die Umsetzung einen völlig unerwarteten Verlauf. Ließ man die Komponenten in äquimolaren Mengen bei Zimmertemperatur in abs. Methylenchlorid, trockenem Acetonitril oder Äthanol etwa eine Woche stehen, so bildete sich ein Niederschlag, der ein Gemisch aus N-9-Fluorenyl-morpholin und Morpholinium-bromid darstellte. Über den Reaktionsverlauf lassen sich bislang keine experimentell begründeten Aussagen machen.

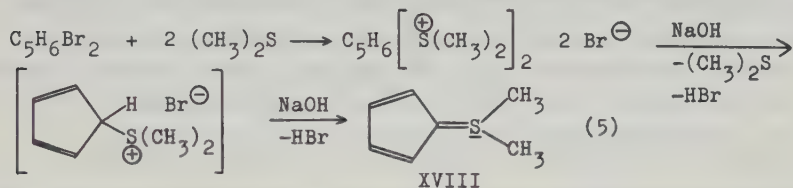
B. Dimethylsulfonium-cyclopentadienyl-ylid

1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

S. W i n s t e i n und Mitarbeiter¹⁹⁾ stellten fest, daß bei der Umsetzung von 1 Mol Brom mit 1 Mol Cyclopentadien bei etwa -35°C in Chloroform ein Gemisch aus Dibrom-cyclopenten entstand: sie isolierten cis-3,5-Dibrom-cyclopenten, verunreinigtes trans-3,5-Dibrom-cyclopenten und schließlich trans-3,4-Dibrom-cyclopenten. Setzt man die Chloroform-Lösung dieses Gemisches mit Basen wie Pyridin (D. L l o y d et al.¹²⁾) oder Triphenylphosphin (F. R a m i r e z et al.¹³⁾) um, so erhält man nach Angabe der Autoren die entsprechenden Bis-onium-bromide. Diese gehen beim Behandeln mit Natronlauge unter Eliminierung von 1 Mol Pyridin bzw. Triphenylphosphin und 2 Mol Bromwasserstoff in die entsprechenden Ylide über.

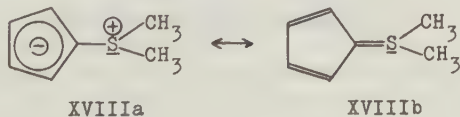
Analog wurde jetzt Dimethylsulfid mit dem Gemisch der Dibrom-cyclopentene in Chloroform umgesetzt, anschließend die Bis-Sulfonium-

salze in Wasser gelöst und mit konzentrierter Natronlauge behandelt. Die dabei entstandene Substanz stellte das gewünschte Cyclopentadienyliden-dimethyl-sulfuran (= Dimethylsulfonium-cyclopentadienylid) XVIII dar (Ausbeute: 23 % d.Th., bezogen auf Cyclopentadien):



Das Sulfuran ist im Vergleich zum "Ingold-Ylid" bedeutend stabiler. Man kann es einige Tage bei Zimmertemperatur aufbewahren, ohne eine Veränderung festzustellen. In der Tiefkühltruhe zersetzt es sich selbst nach 2 bis 3 Monaten nicht.

In reiner Form ist das Schwefel-Ylid farblos; in unpolaren Lösungsmitteln ist es kaum, in polaren jedoch recht gut löslich. Auch der relativ hohe Schmp. von 134°C korrespondiert mit der Annahme, daß die Verbindung in einer stark polaren Form vorliegt. Die Bestätigung brachte die Bestimmung des Dipolmomentes (in Benzol)⁺⁾ : wir erhielten den hohen Wert von 5,7 ± 0,2 D. Um die Beteiligung der dipolaren Struktur XVIIIa an der Mesomerie im Grundzustand abzuschätzen, wurde das ungefähre theoretische Moment der polaren Struktur zu 13-14,5 D berechnet⁺⁺⁾. Daraus läßt sich auf eine Beteiligung von ca. 40 % der cyclisch konjugierten Struktur schließen:



⁺⁾ Die Messung des Dipolmomentes verdanke ich Herrn G. Huttner

⁺⁺⁾ Das Dipolmoment wurde nach der Formel $\mu = z \cdot d$ berechnet. Die dazu benötigten Abstände wurden aus ²⁰⁾ entnommen.

a) $d = 1,82 \text{ \AA}$ (C-S in CH_3SCH_3) + $1,20 \text{ \AA}$ (= Cyclopentadienyl-Radius, aus C-C-Abstand = $1,41 \text{ \AA}$ im Ferrocen) = $3,02 \text{ \AA} \approx 14,5 \text{ Debye}$
 b) $d = 1,54 \text{ \AA}$ (C=S in CS_2) + $1,20 \text{ \AA} = 2,74 \text{ \AA} \approx 13,2 \text{ Debye}$

Außer der quasiaromatischen Resonanz des Cyclopentadienyliid-Systems XVIIIa kann also auch noch die Dimethyl-thiofulven-Struktur VIIIb durch den Gewinn an Coulomb-Energie zur Stabilität beitragen.

Das PMR-Spektrum (in Deuterochloroform) bestätigt die Struktur: Signale bei 3,58, 3,74 und 7,16 ppm, deren Flächen sich wie 2 : 2 : 6 verhalten. Die Bande bei 7,16 ppm muß den 6 Methylprotonen zugeordnet werden, während die beiden Signale mit Schwerpunkten bei 3,58 und 3,74 ppm (Multipletts) den Protonen in den Stellungen 2 und 5 bzw. 3 und 4 zukommen. Den beiden Protonen in 2- und 5-Stellung wird wegen des elektronenziehenden Effekts der nähergelegenen Sulfoniumgruppe das Multiplett mit Schwerpunkt bei 3,58 ppm zuzuordnen sein. Das PMR-Spektrum in Trideutero-acetonitril zeigt keine Verschiebung der Signale (3,65, 3,78, und 7,14 ppm; Flächenverhältnis: 2 : 2 : 6), während man in Dimethylsulfoxid die Banden bei höherem Felde findet (4,02, 4,30 und 7,51 ppm; Flächenverhältnis: 2 : 2 : 6).

Das UV-Spektrum (in Dioxan) zeigt ein Maximum bei 283,7 m μ (ϵ = 10250), das IR-Spektrum (KBr) ist relativ einfach (vgl. Exp.Teil).

In Tabelle I sind die ppm-Werte für die Ringprotonen einiger Ylide mit denen von Cyclopentadienyl-Kalium und Dimethylfulven verglichen.

Tabelle I

PMR-Spektren von Cyclopentadienyl-Verbindungen (ppm-Werte für die Ringprotonen)

	Ringprotonen in Stellung		Lit.
	2 u. 5	3 u. 4	
Cyclopentadienyl-K	4,5	4,5	21)
Sulfuran XVIII	3,58	3,74	"
Phosphoran VIII	3,53	3,70	+) "
Diazocyclopentadien	3,3	4,2	22)
Dimethylfulven	3,6	3,6	23)

*)

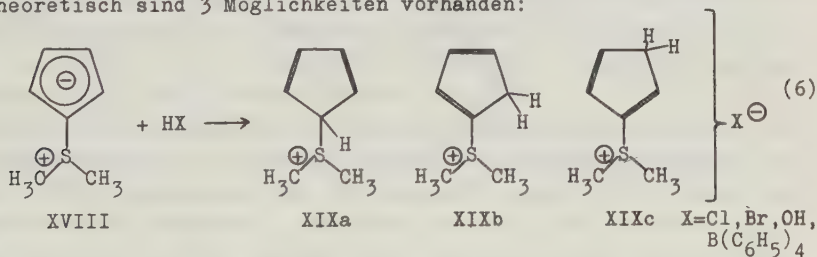
Das Signal bei 2,39 ppm im von mir aufgenommenen PMR-Spektrum von VIII (in DCCl₃) muß man den Phenylprotonen zuordnen (Flächenverhältnis: 15 : 4).

Aus Tabelle I erkennt man, daß die Ringprotonen der Ylide VIII und XVIII bei erheblich tieferem Felde als die des Anions von Cyclopentadienyl-Kalium auftreten. Da die Protonenresonanz-Signale von Fulvenen (z.B. Dimethylfulven) im Gebiet von 3,5 - 4,2 ppm liegen, kann man beim Sulfuran XVIII auf eine starke Beteiligung der fulvenoiden Struktur schließen. Analoges gilt für das Phosphoran, wobei anscheinend die Phenylgruppen keinen Anisotropie-Effekt ausüben.

2. Umsetzungen unter Aufhebung der Ylid-Struktur des Sulfurans XVIII

Erstaunlich leicht wird die C-S-Bindung bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium(II)-oxid gespalten. Die Reaktion ist stark exotherm; isoliert wurde neben Dimethylsulfid in 92-proz. Ausbeute Cyclopentan.

Die Ylidnatur zeigt sich bei der Behandlung mit Säuren: Man erhielt z.B. beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine THF-Lösung von XVIII einen farblosen, hygroskopischen Niederschlag, der als Dimethyl-cyclopentadienyl-sulfonium-chlorid XIX⁺) identifiziert wurde. An welches C-Atom des Cyclopentadien-Ringes wird das Proton addiert? Theoretisch sind 3 Möglichkeiten vorhanden:



Da Schmp. des isolierten Sulfonium-tetraphenylboranates scharf ist (179-180°C), nehme ich an, daß kein Isomerengemisch vorliegt. Im PMR-Spektrum des Trifluoracetates (in Trifluoressigsäure), aus

⁺) Bei der katalytischen Hydrierung des Bromides XIX wurde in mäßiger Ausbeute das Cyclopentyl-dimethyl-sulfoniumsalz (als Tetraphenylboranat) isoliert. (Identifizierung durch Vergleich mit dem Tetraphenylboranat aus Dimethylsulfid und Cyclopentylbromid). Außerdem schien noch eine C-S-Spaltung (starker Dimethylsulfid-Geruch) eingetreten zu sein.

dem man nur mit größtem Vorbehalt Schlüsse ziehen darf⁺), findet man Signale bei 2,80, 3,30, 3,65, 6,90 (Ringprotonen) und 7,30 ppm (Methylprotonen), deren Flächen sich wie ca. 1 : 1 : 1 : 2 : 6 verhalten. Dieses Ergebnis wäre mit Struktur XIXa nicht vereinbar, für welche das Flächenverhältnis 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 6 zu erwarten ist. Eine Unterscheidung der verbleibenden, gegenüber XIXa an sich wahrscheinlicheren Strukturen XIXb und XIXc ist dagegen vorläufig nicht möglich. Aus dem PMR-Spektrum in D₂O bzw. D₂O/DBr (10-proz. Lösung) sind wegen sehr raschen H/D-Austausches im Fünfring keine Schlüsse zu ziehen.

Analog zur Umsetzung mit Säuren verläuft wohl auch die Reaktion des Sulfurans mit Wasser: Es löst sich darin langsam auf, wobei die Lösung stark alkalisch wird (pH ca. 10).

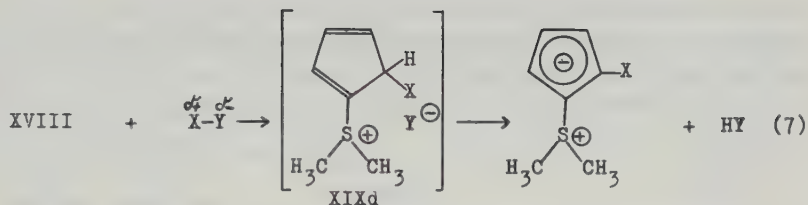
Die Umsetzungsprodukte mit Quecksilber(II)-halogeniden ließen sich leider analytisch nicht einwandfrei kennzeichnen; vermutlich liegt die Zusammensetzung HgX₂ : Ylid wie 1 : 1 vor.

3. Elektrophile Substitutionen am Fünfring des Sulfurans XVIII

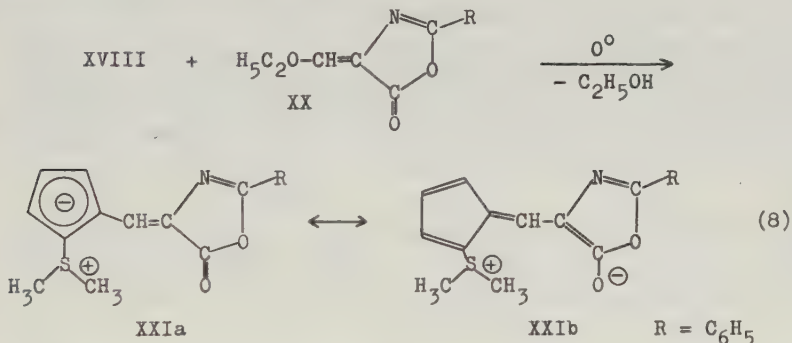
Auf die an sich zu erwartende nucleophile Aktivität des Cyclopentadienylid-Systems XVIII weisen die Ergebnisse von D.J. C r a m und R.D. P a t r o s²²⁾ am Diazocyclopentadien hin. Dabei ist es möglich, daß mit einer elektrophilen Komponente X(σ^+)-Y(σ^-) aus dem entstehenden Sulfoniumsalz XIXd unter Abspaltung von H-Y ein neues Ylid-System entsteht. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß die Säure HY jedoch auch mit dem Ausgangsylvlid reagieren kann. (Gleichung 7) Aus diesem Grunde wurden zunächst elektrophile Agentien mit dem Sulfuran umgesetzt, welche bei der Substitutionsreaktion nur sehr schwache Säuren HY liefern konnten.

+)

Ein bei 7,55 ppm erscheinendes Signal, für dessen Auftreten keine vernünftige Erklärung gegeben werden kann und dessen Fläche etwa 1 Proton entspricht, könnte von einem Zersetzungsprodukt her stammen.

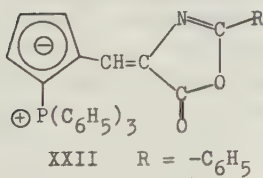


Es ist bekannt, daß 4-Äthoxymethylen-2-phenyl-oxazolon-5 XX²⁴⁾ als elektrophiles Agens unter Abspaltung von Äthanol reagieren kann. Tatsächlich gelang es, in guter Ausbeute eine Substanz zu isolieren, welche ein neues Ylid (XXI) darstellt:



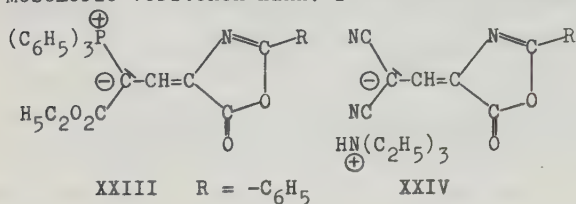
Die metallisch-glänzende grüne Verbindung ist viel stabiler als das Ausgangsyldid: man kann XXI wochenlang bei Raumtemperatur aufbewahren, ohne daß die geringste Zersetzung feststellbar ist; extrem hoch liegt der Schmp. (> 360°C).

Ganz analog verlief die Umsetzung von Cyclopentadienylyliden-tri-phenylphosphoran VIII mit dem Oxazolon XX: es entstand das substituierte Phosphoran XXII. Aus dem scharfen, relativ niederen Schmp. bei 238-239°C darf man wohl schließen, daß kein Gemisch von Stellungsisomeren vorliegt, was dann vermutlich auch für das Sulfuran XXI gelten dürfte.



Vergleicht man die Lage der Carbonylbände des eingesetzten Oxazolons XX mit den der neuen "Oxazolon-Ylide" XXI bzw. XXII; so findet

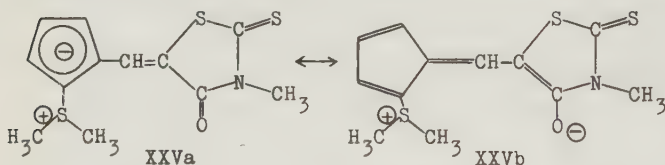
man eine Verschiebung von 1780 cm^{-1} nach 1735 bzw. 1750 cm^{-1} , entsprechend einer Zunahme an Einfachbindungscharakter der C=O-Doppelbindung, was man durch eine Beteiligung der Grenzstrukturen (z.B. XXIIb) an der Mesomerie verstehen kann. In verstärktem Maße wurden derartige Ver-



schiebungen der C=O-Bande bei substituierten Methylenoxazolonen des Typs XXIII und XXIV ($\nu_{\text{C=O}}$ bei 1660 und 1675 cm^{-1})²⁵⁾ beobachtet, welche elektronisch

mit XXI und XXII nahe verwandt sind.

4-Äthoxymethylen-N-methyl-rhodanin²⁶⁾ ist ebenfalls ein stark elektrophiles Agens, das unter Abspaltung von Äthanol reagiert. Mit dem Sulfuran XVIII lieferte es ein tief farbiges, extrem stabiles neues Schwefel-Ylid der Struktur XXV:

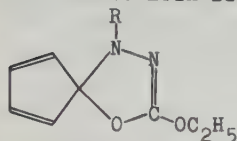


Auch bei dieser Verbindung findet sich die übliche Verschiebung der Carbonylbande von 1720 cm^{-1} (für das eingesetzte Rhodanin) nach 1680 cm^{-1} im "Rhodanin-Ylid", was ebenfalls durch Beteiligung der Struktur XXVb an der Mesomerie zu erklären ist.

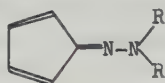
An dieser Stelle sei kurz auf die UV-Spektren der Ylide XXI, XXII und XXV eingegangen. Die Absorption im sichtbaren Bereich (482 , 471 und $480\text{ m}\mu$) mit hoher molarer Extinktion ($\lg \epsilon = 4,76$, $4,79$ und $4,75$) weist auf das Vorliegen eines ausgeprägten konjugierten Systems hin, wie es in den fulvenoiden Strukturen (z.B. XXIIb oder XXVb) vorhanden ist.

Bei der Umsetzung des Sulfurans XVIII mit Azodicarbonsäurediäthylester konnte mit einem analogen Reaktionsverlauf wie beim "Ingold-Ylid" I gerechnet werden, also mit einer Spaltung der C-S-Bindung unter Bildung eines Oxdiazolin-Ringes (XXVIa) bzw. dessen Um-

lagerungsproduktes, des Hydrazons (XXVIb) und von Dimethylsulfid. Jedoch konnte kein Dimethylsulfid nachgewiesen werden, vielmehr wurde



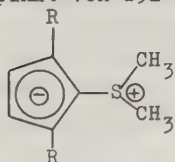
XXVIa



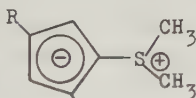
XXVIb R = -CO₂C₂H₅

eine farblose Substanz isoliert, die neben Stickstoff noch Schwefel enthielt und außerdem in verdünnter Salzsäure löslich war. Es lag also nahe, daß auch hier ein

neues Sulfuran entstanden war. Im IR-Spektrum tritt eine kräftige NH-Bande auf. Darüber hinaus müssen 2 Moleküle Ester mit 1 Molekül Sulfuran reagiert haben, wie die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigten. Von den möglichen 4 Isomeren (Estergruppen in den Stellungen 2 und 5, 2 und 4, 2 und 3, und 3 und 4 des Fünfringes) werden aus sterischen Gründen diejenigen Disubstitutionsprodukte mit benachbarten Bis-carbäthoxy-hydrazino-Gruppen weniger wahrscheinlich sein wie XXVIIa und XXVIIb. Da die Verbindung einen recht scharfen Zersetzungspunkt von 152-154°C hat, kann man wohl ein Isomerengemisch ausschließen.



XXVIIa



XXVIIb

R = -N(CO₂C₂H₅)-NH(CO₂C₂H₅)

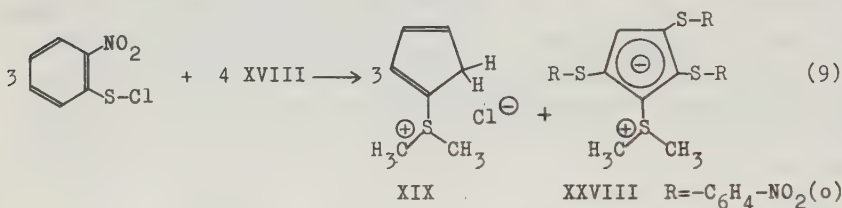
Die Substitutionsreaktion läßt sich mit der bekannten 1,4-dipolaren Struktur des Azodicarbonsäureesters H₅C₂O₂C-N=N-C(OC₂H₅)-O[⊖] formulieren. Aus dem primären Sulfoniumenolat entsteht das tautomere, stabile monosubstituierte Cyclopentadienyliden-sulfuran, das reaktiv genug ist, nun mit einem zweiten Molekül Ester in der gleichen Weise zu reagieren. Eine nochmalige Substitution scheint aus sterischen Gründen zu unterbleiben.

Leider war es nicht möglich, die exothermen Reaktionen des Sulfurans XVIII mit Propargylaldehyd bzw. Acetylendicarbonsäure-ester so zu lenken, daß definierte Produkte zu erhalten waren. Dasselbe gilt auch für die zunächst unter intensiver Blaufärbung verlaufende Umsetzung mit Tetracyanoäthylen.

Auch Sulfensäurechloride mit kationischem Schwefel sollten elektrophil mit Sulfuran XVIII reagieren können. Da dabei Chlorwasserstoff freiwerden sollte, ist mit dessen Addition an das Ausgangs-Ylid

zu rechnen.

Tatsächlich wurde ein wasserunlösliches, chlorfreies Produkt und daneben das wasserlösliche Dimethyl-cyclopentadienyl-sulfonium-chlorid XIX bei der Umsetzung von o-Nitrobenzol-sulfensäurechlorid mit dem Sulfuran XVIII isoliert. Nach der Analyse für das gelbe, selbst konz. Salzsäure nicht mehr lösliche Hauptprodukt konnte es sich um ein Sulfuran mit 3 oder 4 o-Nitrophenyl-merkapto-Resten handeln. Einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in den gebräuchlichen Solventien stand die Schwerlöslichkeit der Verbindung entgegen. Die Messung in Dimethylsulfoxid^{+) nach Eichung mit Azobenzol zeigte einwandfrei innerhalb der Fehlergrenzen, daß das entsprechende Trisulfid vorlag.}



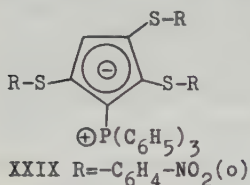
Von den beiden Strukturmöglichkeiten für das Trisubstitutionsprodukt ist vielleicht das 2,3,5-Isomere XXVIII aus räumlichen Gründen bevorzugt. Nach dem scharfen Schmp. von 224-225°C liegt wahrscheinlich eine einheitliche Substanz vor.

Daß das Sulfuran XXVIII selbst mit konz. Salzsäure offenbar nicht in das zugehörige Sulfoniumsalz übergeht, wie das mit den bisher besprochenen substituierten Sulfuranen (XXI, XXV und XXVII) der Fall war, kann nur auf den starken Elektronenakzeptor-Effekt der über den Sulfid-Schwefel mit dem Fünfring verknüpften 3 o-Nitrophenyl-Resten zurückzuführen sein. Man wird dies als weiteren Fall dafür registrieren dürfen, daß Thioäther-Schwefel als Konjugationsvermittler wirksam sein kann.

Auch hierzu wurde die Vergleichsreaktion mit Cyclopentadienyliden-triphenylphosphoran VIII durchgeführt. In diesem Fall könnte, falls das analoge substituierte Phosphor-Ylid XXIX entsteht, aus den Analysenwerten entschieden werden, ob dabei 3 oder 4 o-Nitrophenyl-sul-

^{+) Besondere Reinigung siehe Exp. Teil}

fid-Reste eingetreten sind. Tatsächlich ergab sich, daß die rote Verbindung nur 3 Sulfid-Reste enthält. Ein Isomerenmischung ist wohl auszuschließen, da der Zersetzungspunkt scharf ist: 260-261°C. Auch dieses Phosphoran löst sich nicht in konz. Salzsäure.



Die Analogie des Schwefel-(XXVIII) und Phosphor-Ylids (XXIX) zeigt sich auch in den außerordentlich ähnlichen UV-Spektren:

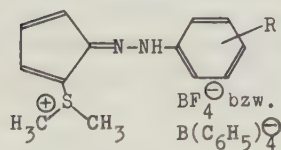
Sulfuran: Max. bei 387 mμ (ε=17200), Sattel bei 277 mμ

Phosphoran: Max. bei 388 mμ (ε=15200), Sattel bei 275 mμ

4. Umsetzungen von Cyclopentadienyliden-Sulfuranen mit Diazoniumsalzen

a) mit Dimethylsulfonium-cyclopentadienylid XVIII

Tropft man zu einer wässrigen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (pH ca. 6) eine Lösung des Ylids in Methylenchlorid, so färben sich beide Phasen tiefrot; außerdem erhält man rasch einen roten Niederschlag, der sich sehr leicht in Wasser löst. Aus dieser wässrigen Lösung lassen sich mit Kalignost oder Fluoborsäure gut umkristallisierbare, rote Produkte ausfällen. Sowohl das Tetraphenylboranat als auch das Fluoborat zeigen im IR-Spektrum NH- und Hydrazon-Banden. Auch F. R a m i r e z et al.¹³⁾ erhielten bei der Umsetzung des



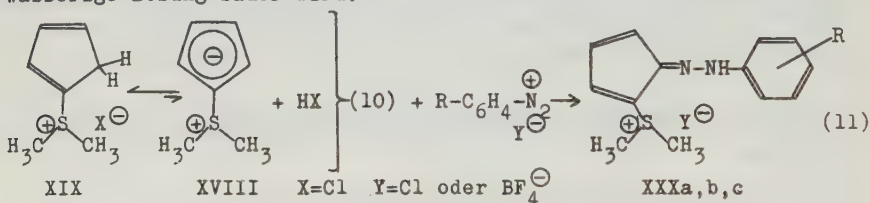
XXX

R = H(a), p-NO₂(b), o-CO₂C₂H₅(c)

Phosphorans VIII mit Diazoniumsalzen Phenylhydrazone, sodaß diesen Salzen die Struktur des Cyclopentadienon-Derivates XXXa zugeschrieben werden muß.

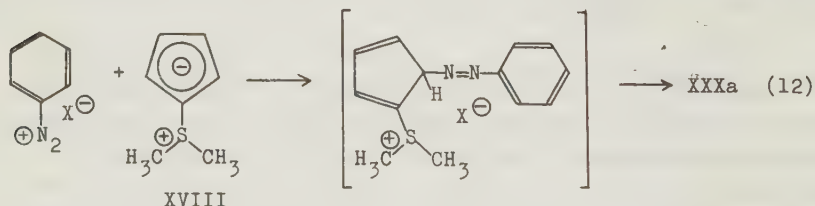
Das gleiche Fluoborat XXXa wird auch erhalten, wenn eine verdünnt salzsaure Lösung des Dimethyl-cyclopentadienyl-sulfonium-chlorids mit einer salzsauren Lösung von Benzoldiazonium-chlorid umgesetzt und die tiefrote Lösung mit Natriumfluoborat versetzt wird. Analoge Tetrafluorborate (XXXb und XXXc) lassen sich mit p-Nitrophenyl- und o-Carbäthoxyphenyl-diazoniumsalzen herstellen.

Die von vornherein wenig wahrscheinliche Möglichkeit einer elektrophilen Substitution am Cyclopentadien-System des Sulfoniumsalzes XIX legt auch für diesen Falle einen Chemismus unter Beteiligung des Sulfurans XVIII nahe, welches im Gleichgewicht mit dem Sulfoniumsalz steht (Gleichung 10). Bei der elektrophilen Substitution durch das Diazoniumion entsteht das Sulfoniumsalz XXX, wobei Säure frei wird (Gleichung 11). In Übereinstimmung damit konnte festgestellt werden, daß bei der Umsetzung einer neutralen Lösung des Sulfoniumsalzes XXIX mit einer neutralen Lösung von p-Nitrophenyl-diazonium-fluoborat die wässrige Lösung sauer wird.



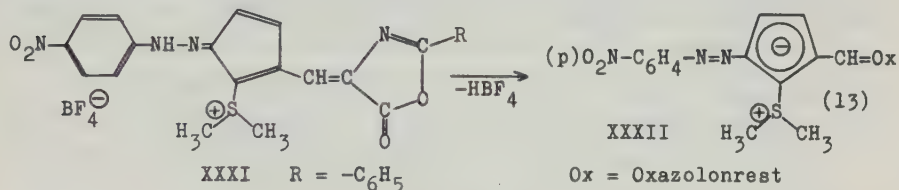
Daß ein Gleichgewicht gemäß Gleichung 10 vorliegt, wird durch weitere Versuche gestützt: Führt man die Umsetzung mit p-Nitrophenyl-diazonium-fluoborat in 2n Salzsäure durch, so erhält man rasch den roten Niederschlag (XXXb). Bei dem Versuch, dieselbe Reaktion in konz. Salzsäure durchzuführen, konnte selbst nach einer Stunde kein Niederschlag festgestellt werden. In diesem Zusammenhang sei noch auf die qualitative Feststellung hingewiesen, daß die eingangs erwähnte Reaktion, bei der das reine Sulfuran XVIII eingesetzt wird, am schnellsten verläuft.

Diese somit am freien Sulfuran ablaufende elektrophile Substitution (Gleichung 12) erinnert an die lange bekannte J a p p - K l i n g e - m a n n -Reaktion²⁷⁾:



b) mit dem "Oxazolonylid" XXI

Aus p-Nitrophenyl-diazonium-fluoborat in Acetonitril und dem Sulfuran XXI erhält man ein weinrotes, nadeliges Sulfonium-fluoborat, welchem, der Zusammensetzung nach, die Struktur XXXII zuzuschreiben ist:



Im IR-Spektrum findet man wieder NH- und Hydrazon-Banden. Interessant ist wieder die Lage der Carbonylbande bei 1800 cm^{-1} , was, verglichen mit dem Ausgangs-"Oxazolonylid" ($\nu\text{CO } 1735\text{ cm}^{-1}$), zeigt, daß in Übereinstimmung mit Formulierung XXXI das Cyclopentadien-System kaum mehr als Elektronendonator für den Oxazolonylid-Ring wirksam ist. Auffallend ist auch bei dieser Verbindung die große thermische Stabilität: sie schmilzt und zersetzt sich nicht unter 360°C .

Löst man das Salz XXXI in möglichst wenig trockenem Acetonitril (bei etwa 40°C) und gibt genügend Triäthylamin zu, so fällt schnell eine kristalline, goldbraune Substanz aus, deren Zusammensetzung der Formel XXXII entspricht. Im IR-Spektrum findet man keine NH-Bande mehr, während die Carbonylbande nun nach 1740 cm^{-1} , also etwa an die gleiche Stelle wie beim "Oxazolonylid" XXI verschoben ist. In dem neuen, durch Abspaltung von HBF_4 aus XXXI entstandenen, extrem stabilen Sulfuran ist offensichtlich der quasiaromatische Ring wieder vorhanden. Gleichzeitig ist aus der Hydrazon- eine Azo-Gruppierung geworden. Schüttelt man die Verbindung XXXII mit konz. Salzsäure, so färbt sich die Salzsäure leicht weinrot, der Farbe der Lösung des Sulfoniumsalzes XXXI. Gibt man zu der blauen Lösung des Sulfurans in Dimethylsulfoxid eine p-Nitrophenyl-diazonium-fluoborat-Lösung, so resultiert eine rote Lösung. Allem Anschein nach dürfte aus dem Sulfuran ein p-Nitrophenylhydrazon entstanden sein. Beide Reaktionen weisen auf die Ylid-Struktur von XXXII hin.

Bemerkenswert ist die große Ähnlichkeit der UV-Spektren vom Sul-

furan XXXII und Sulfonium-fluoborat XXXI, was die Lage der Maxima anbelangt (siehe Tabelle II).

c) Vergleich der UV-Spektren der verschiedenen Hydrazone

Tabelle II

Vergleichbare Maxima in $m\mu$ ($\lg \epsilon$) in den UV-Spektren der Sulfoniumsalze XXXa, b, c und XXXI, sowie des Sulfurans XXXII

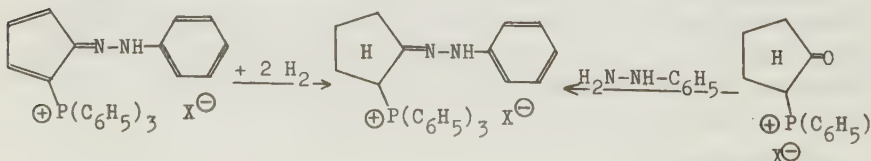
XXXa	421 (4,15)		in Dioxan
XXXb	424 (4,42)	520 (3,61)	in Acetonitril
XXXc	415 (4,28)		in Dioxan
XXXI	440 (4,03) 241 (4,20)	590 (4,80) 333 (3,95)	in Dioxan
XXXII	457 (3,38) 241 (3,54)	589 (4,12) 337 (3,32)	in Dioxan

Die Bande um 420 $m\mu$ in den Hydrazonen XXXa, b und c wird durch Einführung des Oxazolonyl-Restes (XXXI) um etwa 20 $m\mu$ nach längeren Wellenlängen verschoben. Die sehr intensive Bande um 590 $m\mu$ im Salz XXXI und Sulfuran XXXII muß man auf die Ausdehnung des konjugierten Systems des "Oxazon-Sulfurans" XXI (Max. bei 480 $m\mu$) durch Einführung der p-Nitrophenyl-hydrason- ergibt XXXI) und p-Nitrophenyl-azo-Gruppe (ergibt XXXII) zurückführen.

d) Zur Frage des Substitutionsortes am Cyclopentadienyl-System

Ein Versuch zur Bestimmung des Substitutionsortes im Kupplungsprodukt von Phenylldiazoniumchlorid mit dem Sulfuran XVIII nach dem Verfahren von F. R a m i r e z et al.¹³⁾+) scheiterte. Zwar konnte aus

+) im Sinne des Schemas:

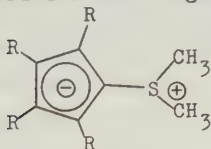


1-Brom-cyclopentanon-2 und Dimethylsulfid das entsprechende Sulfoniumsalz gewonnen werden, jedoch nicht in reiner Form das zugehörige Phenylhydrazon. Andererseits mußte bei der katalytischen Hydrierung des Sulfoniumsalzes XXXa eine Spaltung der N-N-, C-N- und C-S-Bindungen eingetreten sein, da nur Ammonium-tetrafluoborat und Dimethylsulfid isoliert bzw. nachgewiesen wurde. Bei der engen Analogie des Phosphorans VIII und des Sulfurans XVIII dürfte es gerechtfertigt sein, auch beim Sulfuran als Substitutionsort die Position 2 anzunehmen.

Nach Beobachtungen von D.J. C r a m und R.D. P a t r o s²²⁾ ist bei elektrophilen Substitutionsreaktionen am Diazocyclopentadien die Stellung 2 stark bevorzugt. Auch theoretische Argumente sprechen dafür: für eine Zwischenstufe analog XIXd gibt es 3 Grenzstrukturen, für eine solche mit Position 3 als Substitutionsort nur 2 mögliche Resonanzstrukturen. Es darf also angenommen werden, daß bei den angeführten elektrophilen Reaktionen mit dem Sulfuran XVIII die Positionen 2 und 5 bevorzugt angegriffen wurden.

C. Versuche, die zu weiteren neuen, stabilen, substituierten Cyclopentadienyliden-Sulfuranen führen sollten

Der Ersatz der Ringwasserstoffatome im Dimethylsulfonium-cyclopentadienylid XVIII durch Phenyl- (XXXIII) oder Chlor-Reste (XXXIV) sollte eine starke Zunahme der Stabilität des Systems zur Folge haben. Leider scheiterten die Versuche, diese Schwefel-Ylide herzustellen, obwohl z.B. D. L l o y d und Mitarbeiter¹²⁾ das zu XXXIII analoge Pyridinium-Ylid glatt erhalten konnten.



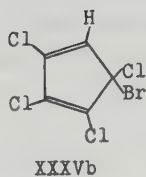
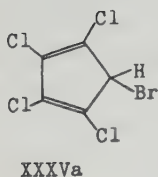
XXXIII R=C₆H₅

XXXIV R=Cl

Für XXXIV wird als Ausgangsverbindung 1-Brom-2,3,4,5-tetrachlor-cyclopentadien benötigt; es sollte aus 2,3,4,5-Tetrachlor-diazocyclopentadien²⁸⁾ und Bromwasserstoff zu erhalten sein. Der Versuch zeigte jedoch, daß ein Gemisch von Isomeren⁺) entstanden war (vermutlich XXXVa,b, usw.). Trotzdem wurde versucht, durch Umsetzung

der einzelnen Fraktionen des Reaktionsproduktes und auch des Gemisches mit Dimethylsulfid das Sulfoniumsalz als direkte Vorstufe zu XXXIV

⁺) Die Fraktionen schienen sich, ließ man sie etwas länger bei Raumtemperatur stehen, allmählich zu dimerisieren (Molekulargew.best.)

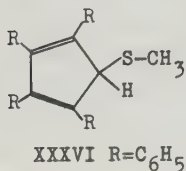


zu erhalten. Bei der Reaktion in Nitromethan als Lösungsmittel konnte nur Trimethyl-sulfonium-bromid isoliert werden.

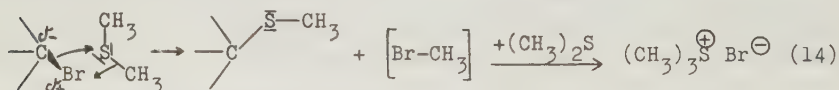
Ganz ähnlich verlief die Umsetzung von 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-brom-cyclopentadien²⁹⁾ mit Dimethylsulfid: Statt des

erwarteten Sulfoniumsalzes wurde nahezu das gesamte Brom in Form von

Trimethyl-sulfonium-bromid erhalten. Daneben ließ sich hier eine Verbindung fassen, die nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nur das noch nicht bekannte Methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl-1-sulfid XXXVI sein konnte.



Ähnlich verlaufende Reaktionen sind aus der Literatur³⁰⁾ schon lange bekannt: so entsteht z.B. aus Dimethylsulfid und Bromcyan Trimethyl-sulfonium-bromid und Methylrhodanid. Man kann daraus und auf Grund der obigen Versuchsergebnisse annehmen, daß in den Bromverbindungen XXXVa,b oder Tetraphenyl-brom-cyclopentadien der elektropositive Charakter des Broms bereits so stark ausgeprägt ist, daß es nicht zu einer S-Alkylierung des Dimethylsulfides, sondern zu einer Thioäther-Spaltung kommt:



In diesem Zusammenhang wurde auch die Reaktion von 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien mit Triphenylphosphin untersucht. Statt des erwarteten Phosphoniumsalzes entstand hier in 92-proz. Ausbeute 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadien und Triphenylphosphinoxid. Die Entstehung des letzteren und des Kohlenwasserstoffes zeigt, daß auch in diesem Fall ein Redoxvorgang beteiligt sein muß, vermutlich gefolgt von einer Hydrolyse, welche sich aus der Verwendung nicht völlig wasserfreier Lösungsmittel erklärt.

III. Instabile Schwefel-Ylide als Zwischenstufen

A. Reduktion von Dimethylsulfonium-alkyl-yliden mit komplexen Hydriden

Einleitend wurde erwähnt, daß V. Franzen⁹⁾ sowie A.W. Johnson¹⁰⁾ das Auftreten von Sulfuranen als Zwischenstufe bei der Umsetzung von Sulfoniumsalzen mit metallorganischen Verbindungen durch den Nachweis der Entstehung von Carbenen, die beim Zerfall der Schwefel-Ylide entstehen sollten, wahrscheinlich gemacht haben.

In diesem Zusammenhang sollte das Reaktionsverhalten von Dimethyl-alkyl-sulfoniumsalzen gegen Lithiumalanat und Natriumborhydrid in Abwesenheit von Carben-Akzeptoren untersucht werden.

1. Folgende Sulfoniumsalze wurden der Reaktion mit Lithiumalanat in abs. Tetrahydrofuran oder Pyridin unterworfen:

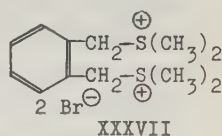
Dimethyl-9-fluorenyl-sulfonium-bromid

Dimethyl-diphenylmethyl-sulfonium-bromid

Dimethyl-benzyl-sulfonium-bromid

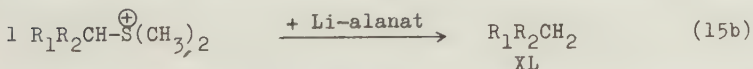
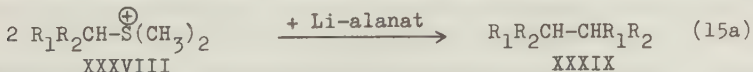
Dimethyl-allyl-sulfonium-bromid

o-Xylylen-bis-(dimethyl-sulfonium)-dibromid XXXVII⁺)



Diese Sulfoniumsalze, von denen Dimethyl-allyl-sulfonium-bromid und XXXVII noch nicht bekannt waren, wurden in meist ausgezeichneten Ausbeuten aus den entsprechenden Alkylbromiden und Dimethylsulfid in Nitromethan hergestellt. Das benötigte Dimethylsulfid wurde in einfacher und bequemer Weise durch Reduktion des billigen Dimethylsulfoxids mit Zinkstaub in schwefelsaurer Lösung in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten.

Tabelle III enthält die nach dem Schema (15a) bzw. (15b) erhaltenen Kohlenwasserstoffe ("Monomeres"=Methan-KW, "Dimeres"=Äthan-KW):



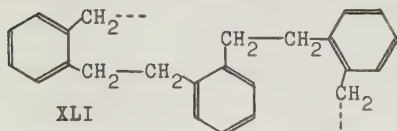
^{+) XXXVII lieferte mit Natriumäthylat in Äthanol den o-Xylylen-bis-äthyläther, welcher entweder durch nucleophile Substitution oder über das Sulfuran bzw. Carben durch C₂H₅OH-Addition entstehen kann.}

Tabelle III

Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen aus der Reaktion von Dimethyl-alkyl-sulfonium-bromiden mit Lithiumalanat

Sulfoniumsalze	Methan-KW XL	Äthan-KW XXXIX	"Oligom."
Sulfoniumsalz XXXVIII			
R_1R_2 =Fluorenyl XXXVIIIa	-	97 %	-
$R_1=R_2=C_6H_5$ XXXVIIIb	-	99 %	-
$R_1=C_6H_5$ $R_2=H$ XXXVIIIc	54 %	28 %	-
$R_1=H$ $R_2=-CH=CH_2$ XXXVIIIId	?	wenig	-
Sulfoniumsalz XXXVII	40 %	?	45 %

Auffallend ist, daß aus den beiden ersten Sulfonium-bromiden praktisch nur "dimere" Kohlenwasserstoffe XXXIX entstehen, während aus den anderen in großen Mengen "monomere Produkte" (wahrscheinlich auch bei XXXVIIIId der Isolierung entgangenes Propen) neben "dimeren" bzw. "oligomeren" entstehen. Für den "oligomeren" Kohlenwasserstoff aus Salz XXXVII wird auf



Grund der analytischen Daten (88,19 % C, 9,36 % H) und dem Molekulargewicht (ca. 1500) die Struktur XLI vorgeschlagen. Über die End-

gruppen läßt sich nichts aussagen.

2. Da sowohl Sulfoniumsalze als auch Natriumborhydrid gut in Wasser löslich sind, war es naheliegend, die Umsetzungen damit in wässrigem Medium durchzuführen. Zwar konnte auch eine langsame Wasserstoffentwicklung festgestellt werden, jedoch ließ sich der nur sehr zögernd sich abscheidende dunkelbraune Niederschlag nicht reinigen. Es muß hier jedoch daran erinnert werden, daß wässrige Lösungen von Sulfoniumsalzen obigen Typs sich bei tagelangem Stehen allmählich unter Bildung des entsprechenden Alkohols und Dimethylsulfid zersetzen.

Aus diesem Grunde wurden die Umsetzungen zunächst wieder in abs. Tetrahydrofuran durchgeführt. Beide Komponenten waren darin kaum löslich, trotzdem konnte Wasserstoffentwicklung festgestellt

werden. Nach einigen Tagen wurde aufgearbeitet, jedoch erhielt man nur sehr wenig Kohlenwasserstoffanteil, z.B. aus dem Sulfoniumsalz XXXVIIIa ein Gemisch aus Fluoren und 9,9'-Difluorenyl.

Als ausgezeichnetes Medium für die Natriumborhydrid-Umsetzung erwies sich abs. Dimethylsulfoxid. Das "Fluorenyl-sulfoniumsalz" XXXVIIIa lieferte in schneller und exothermer Reaktion mit guter Ausbeute ein Gemisch aus Fluoren und Difluorenyl (IR-Analyse; Difluorenyl isoliert). Da die beiden Komponenten in einfacher Weise nicht quantitativ trennbar waren, wurde Dimethyl-diphenylmethyl-sulfonium-bromid XXXVIIIb reduziert, welches ein bequem zu trennendes Gemisch (nämlich Diphenylmethan und 1,1,2,2-Tetraphenyläthan) liefern sollte; dieses wurde tatsächlich erhalten und die Trennung gelang leicht durch Destillation.

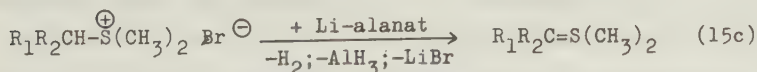
In Tabelle IV wird das Mengenverhältnis von Methan- und Äthan-Derivaten aus der Lithiumalanat- und der Natriumborhydrid-Reaktion verglichen.

Tabelle IV

Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen aus den Reaktionen der Sulfoniumbromide XXXVIIIa und XXXVIIIb mit Li-alanat und Na-borhydrid

Sulfoniumsalz	"Äthan"	"Methan"
mit LiAlH ₄ XXXVIIIa	97% Difluorenyl	0% Fluoren
mit NaBH ₄	Gemisch aus Difluorenyl und Fluoren	
mit LiAlH ₄ XXXVIIIb	99% Tetraphenyläthan	0% Diphenylmethan
mit NaBH ₄	20% Tetraphenyläthan	60% Diphenylmethan

3. Bei der Frage nach dem Chemismus dieser Reaktionen liegt die Annahme der primären Entstehung entsprechender Sulfurane nahe:



Dies wird durch die folgenden experimentellen Beobachtungen gestützt:

α) Bei den Umsetzungen mit Li-alanat und Na-borhydrid entwickelte sich

während der Reaktion stürmisch Wasserstoff.

- β) Setzte man Dimethyl-9-(9-deutero-fluorenyl)-sulfonium-bromid⁺ mit Li-alanat um, so erhielt man deuteriumfreies Difluorenyl.
 γ) Bei der Reaktion von 9-Fluorenyl-triphenyl-phosphonium-bromid mit Li-alanat wurde neben wenig Fluoren und Triphenylphosphin in guter Ausbeute 9-Fluorenyliden-triphenyl-phosphoran erhalten.

Die Möglichkeit, daß bei der Umsetzung mit Li-alanat über das intermediäre Sulfuran eine aluminiumorganische Verbindung (z.B. der Struktur XLII) gebildet wird und erst daraus bei der Zersetzung mit Wasser der "dimere" Kohlenwasserstoff entsteht, wird durch den folgenden Befund ausgeschlossen: Zersetzt man das Reaktionsgemisch aus Dimethyl-9-fluorenyl-sulfonium-bromid und überschüssigem Li-alanat in Tetrahydrofuran statt mit H₂O mit D₂O, so enthält das isolierte Difluorenyl kein Deuterium.

Da man auch für die Bildung der "monomeren" Kohlenwasserstoffe die Entstehung eines analogen metallorganischen Vorprodukts (z.B. der Struktur XLIII) wohl ausschließen darf, könnte man mit folgendem Chemismus rechnen:

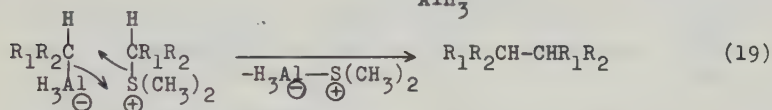
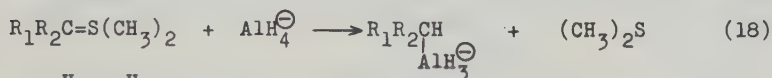


Hiernach könnte das nach (16) und (17c) entstehende Sulfuran via (17a) in das Carben zerfallen, das über das Carbanion (17b) nach (17c) den Kohlenwasserstoff R₁R₂CH₂ liefert.

Setzt man bei der Bildung des Äthan-Kohlenwasserstoffes wieder das Sulfuran als Primärprodukt (vgl. 16) voraus, so könnte dieses mit

⁺) Die deuterierte Verbindung wurde auf folgendem Wege erhalten: 9-Diazofluoren wurde mit Deuteriumbromid zu 9-Br-9-D-Fluoren umgesetzt; dieses ergab mit Dimethylsulfid das 9-deuterierte Sulfonium-bromid.

Li-alanat gemäß (18) zu einer komplexen aluminiumorganischen Verbindung abreagieren, welche rasch nach (19) mit dem Sulfoniumsalz (ev. auch mit dem Sulfuran) die C-C-Verknüpfung zu $R_1R_2CH-CHR_1R_2$ bewerkstelligt:



Diese Reaktionsfolge berücksichtigt den experimentellen Befund, daß z.B. 1,1,2,2-Tetraphenyläthan mit mehr als 80-proz. Ausbeute entsteht, wenn man Dimethyl-diphenylmethyl-sulfonium-bromid mit Li-alanat im Molverhältnis 1 : 1 umsetzt.

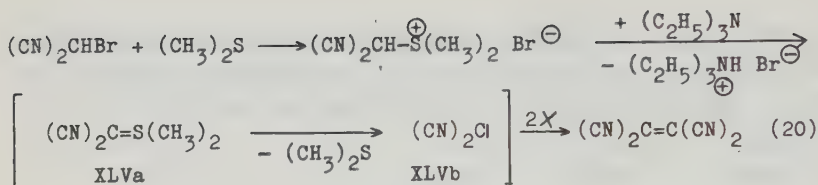
Es hat den Anschein, als ob das Verhältnis von "Methan" zu "Äthan" mit der Stabilität des primär gebildeten Sulfurans zusammenhängt (siehe Tabelle III). Hiermit korrespondiert die Tatsache, daß im Falle des Dimethyl-benzyl-sulfoniumsalzes fast doppelt so viel "Methan" (Toluol) wie "Äthan" (Dibenzyl) entsteht.

Überträgt man die oben diskutierten Mechanismen auf den Fall der Na-borhydrid-Reaktion der Sulfoniumsalze XXXVIIIa und XXXVIIIb (siehe Tabelle IV), dann muß angenommen werden, daß das Sulfuran rascher auf dem oben angegebenen Weg (17a,b,c) (statt AlH_4^- ist BH_4^- zu setzen) zum "Methan" hydriert wird als die Bildung eines alkylsubstituierten Borhydrids analog Gleichung (18) (statt $-AlH_3^- -BH_3^-$) erfolgt, welches gemäß (19) abreagiert.

B. Tetracyanoäthylen aus Dimethyl-dicyanomethyl-sulfonium-bromid XLIV ^{*)}

Ebenfalls über ein Sulfuran (XLVa) und ein Carben (Dicyanocarben XLVb) als Zwischenstufen wird die Entstehung von Tetracyanoäthylen (TCÄ) aus dem noch nicht bekannten Sulfoniumbromid XLIV mit Triäthylamin zu formulieren sein:

^{*)} Thioätherspaltung wurde hier nicht beobachtet, obwohl Brommalodinitril kationoides Brom enthält.



Eine auffallende Rotfärbung der Lösungen, aus welchen das TCÄ isoliert wurde, führte dazu, das Verhalten von TCÄ gegenüber Thio-äthern zu prüfen.

Gab man zu einer Methylenchlorid-Lösung von TCÄ Dimethyl- oder Diäthylsulfid, so erhielt man tiefrote, übelriechende Lösungen; zog man das Methylenchlorid ab, blieb nur TCÄ zurück.

Diphenylsulfid lieferte mit TCÄ eine blaue Lösung; beim Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein blaues, teilweise öliges Produkt zurück, das zwar nicht kristallisiert werden konnte, aus dem sich jedoch bei 15 Torr eine tiefblaue, kristallene Substanz absublimieren ließ. Sie roch nach Diphenylsulfid und es haftete etwas Öl an. Diese Verunreinigung ließ sich leider auch durch mehrmaliges Sublimieren nicht beseitigen. Die Annahme, daß das blaue Produkt teilweise in Diphenylsulfid und TCÄ zerfällt, wurde durch den Vergleich der UV-Spektren (Tabelle V) bestätigt.

Tabelle V

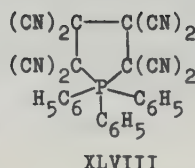
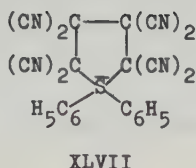
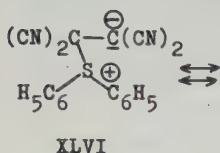
UV-Spektren von TCÄ, Diphenylsulfid ($\cong$ DS) und der blauen Substanz ($\cong$ bl.S.) in Methylenchlorid: Maxima in $\text{m}\mu$ (lgf)

TCÄ			266,1 (4,17)	276,4 (4,11)
DS	231,2 (4,02)			
bl.S.	232,5 (4,02)	258,8 (?)	266,3 (4,17)	276,5 (4,11)

Im ultravioletten Teil des Lösungsspektrums der blauen Substanz tritt als neue Bande nur das Maximum bei 258,8 $\text{m}\mu$ auf.

Eine orientierende N-Bestimmung der mehrfach sublimierten Substanz läßt keine Entscheidung zu, ob die Zusammensetzung des " π -Komplexes" bzw. der "Molekülverbindung" (XLVI) 1 $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: 1 TCÄ oder 1 $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: 2 TCÄ (XLVII) ist. Triphenylphosphin liefert nach G.S. R e d d y und C.D. W e i s³¹⁾ mit TCÄ eine Verbindung, welcher die Struktur

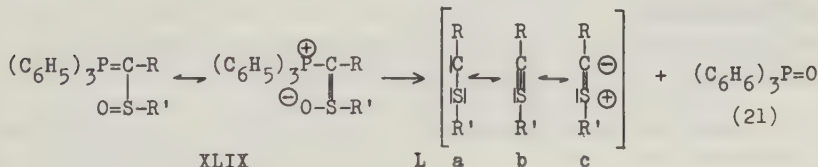
XLVIII zugeschrieben wird.



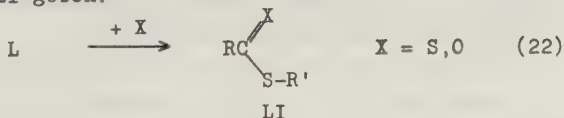
Es dürfte sich lohnen, nach Addukten von entsprechend substituierten Diarylthioäthern mit TCÄ zu suchen, von welchen man eine größere Stabilität erwarten kann.

IV. Reaktionen von Sulfinssäurechloriden mit Carbäthoxymethylen-triphenyl-phosphoran

Es sollte geprüft werden, ob Methylene phosphorane vom Typ XLIX, welche in α -Stellung eine Sulfoxid-Gruppierung besitzen, eine der Wittig-Reaktion analoge Redoxreaktion (21) geben:

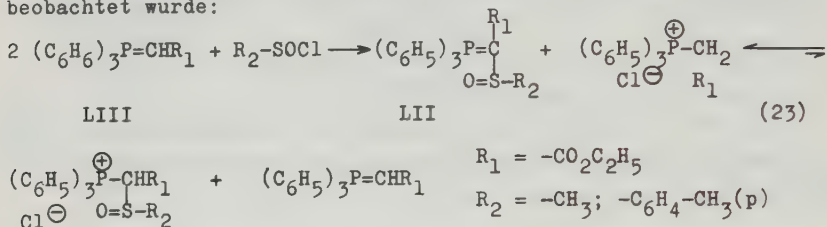


Ein solches Carben-Sulfuran-System (La-b,c) könnte z.B. mit elementarem Schwefel oder Sauerstoff den entsprechenden Dithio- bzw. Thioester LI geben:



Ein orientierender Versuch wurde mit Carbäthoxymethylen-triphenylphosphoran und Methylsulfinssäure- bzw. p-Toluolsulfinssäurechlorid (Molverhältnis 2 : 1) durchgeführt. Aus der Benzol-Lösung der Komponenten fiel in beiden Fällen das zum Ausgangsyld gehörige Phosphoniumchlorid aus, welches jedoch geringe Mengen Schwefel enthielt. Aus dem Filtrat ließen sich chlorfreie, kristalline Substanzen isolieren, bei welchen es sich wohl größtenteils um die gesuch-

ten Sulfoxidomethylen-phosphorane LII handelte, die nach den Analysendaten und den Molekulargewichtsbestimmungen noch mit dem Ausgangsphosphoran LIII vermengt waren. Wahrscheinlich liegt hier eine Umylidierungs-Reaktion (23) vor, wie sie von J. Bestmann³²⁾ beobachtet wurde:



Eine Trennung der Phosphorane LII und LIII wurde nicht versucht, da das erhaltene, größtenteils aus dem Sulfoxido-Phosphoran LII bestehende Gemisch thermisch bis etwa 200°C stabil war und die erhoffte Redox-Reaktion ausblieb.

Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionen isolierbarer Schwefel-Ylide besprochen:

1. Die Umsetzung von Dimethylsulfonium-9-fluorenyliden mit Azodicarbonsäure-diäthylester verlief unter Spaltung der C-S-Bindung; unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wurden ein Oxdiazolin, ein Hydrazon oder Hydrazodicarbonsäure-diäthylester isoliert. Eine Thermolyse des Dimethyl-9-fluorenyl-sulfonium-tetraphenylboranates führte zu einer Phenylierung des Fluoren-Restes in Position 9 unter Abspaltung von Dimethylsulfid.
2. Es konnte ein stabiles, stark polares Schwefel-Ylid (Dimethylsulfonium-cyclopentadienylid) dargestellt werden.
3. Die Reaktionen dieses Sulfurans mit Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung (Spaltung der Ring-C-S-Bindung) und Säuren bewiesen dessen große Reaktivität.
4. Außerdem ging es elektrophile Substitutionen am Fünfring ein; die dadurch erhaltenen mono-, di- und trisubstituierten Sulfurane zeichnen sich teilweise durch große Stabilität aus.
5. Die Reaktionen einiger "Cyclopentadien-Sulfurane" mit Diazoniumsalzen verliefen unter Bildung von Hydrazonen des mit dem Di-

methylsulfonium-Rest substituierten Cyclopentadienons. Derselbe Reaktionsverlauf mit dem Dimethyl-cyclopentadienyl-sulfonium-chlorid in Wasser wurde mit einem Gleichgewicht des Chlorides mit dem Sulfuran erklärt, wobei letzteres der reagierende Bestandteil war. Schließlich wurde es wahrscheinlich gemacht, daß die bevorzugten Angriffspunkte für Substitutionen am Fünfring die Positionen 2 und 5 waren.

6. Versuche, tetraphenyl- bzw. tetrachlor-substituierte Dimethyl-cyclopentadienyl-sulfoniumsalze als Vorstufen für noch stabilere Ylide der Cyclopentadien-Reihe darzustellen, scheiterten.

Im zweiten Teil wurden Reaktionen diskutiert, welche über die Sulfuran-Zwischenstufe verliefen:

1. Die Umsetzungen von Dimethyl-alkyl-sulfonium-bromiden mit Lithiumalanat und Natriumborhydrid führten über das intermediäre Sulfuran zu "Methan"- und "Äthan"-Kohlenwasserstoffen. Eine Deutung des Chemismus dieser Reaktionen wurde versucht.
2. Bei der Behandlung von Dimethyl-dicyanomethyl-sulfonium-bromid mit Triäthylamin wurde Tetracyanoäthylen isoliert, dessen Entstehung durch Zerfall der Sulfuran-Zwischenstufe in Dimethylsulfid und Dicyanocarben und dessen Dimerisierung formuliert wurde.
Die Reaktion von Thioäthern und Tetracyanoäthylen konnte nicht geklärt werden.

Im letzten Teil wurden Reaktionen von Sulfinsäurechloriden mit Phosphoranen untersucht. Ein zur Wittig-Reaktion analoger Zerfall der synthetisierten Sulfoxido-Phosphorane unter Bildung von Triphenylphosphinoxid und einem neuartigen Sulfuran-Carben-System konnte nicht beobachtet werden.

Experimenteller Teil ⁺⁾

I. Umsetzungen mit Dimethylsulfonium-9-fluorenyl-ylid

N-Bis-(carbäthoxy)-9-fluorenon-hydrazon XI

2,26 g (10 mMol) des nach Ingold¹⁾ erhaltenen Ylides wurden sofort nach der Darstellung in 100 ccm abs. Benzol gelöst und die Lösung eine halbe Stde. mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann schnell davon abfiltriert. Nun wurden 1,74 g (10 mMol) Azodicarbonsäure-diäthylester dazugegeben und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein rotes Öl (3,20g) zurück, das im Kühlschrank schnell teilweise kristallin erstarrte. Aus Isopropanol: gelbe Kristalle vom Schmp. 109-111°C

Mischschmp., Analyse sowie Vergleich der IR-Spektren (KBr) zeigten Identität mit N-Bis-(carbäthoxy)-9-fluorenon-hydrazon.

Analyse:

4,370 mg Subst. 10,76 mg CO₂; 2,13 mg H₂O
2,665 mg Subst. 0,207 ccm N₂ bei 24°C/724 Torr

C₁₉H₁₈N₂O₄ (338,4) Ber. C 67,43 H 5,36 N 8,28
Gef. C 67,19 H 5,45 N 8,50

2,2-(9-Fluorenyliden)-3-carbäthoxy-5-äthoxy-oxdiazolin XII

Etwas Ylid I wurden mit ca. 0,5 ccm Azodicarbonsäure-diäthylester übergossen, wobei sich das Gemisch erwärmte. Es wurde noch einige Min. weiter erwärmt, abgekühlt und mit Äther angerieben: es fiel eine gelbliche Substanz aus, die aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde; Schmp.: 133-135°C

Der Reagenzglasversuch konnte allerdings nicht reproduziert werden. Analyse und IR-Spektrum (KBr) ergab die Identität mit dem Oxdiazolin.

Analyse:

3,205 mg Subst. 0,237 ccm N₂ bei 25°C/724 Torr

C₁₉H₁₈N₂O₄ (338,4) Ber. N 8,28
Gef. N 8,06

⁺⁾

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Hydrazodicarbonsäure-diäthylester

Zu einer getrockneten (MgClO_4 , Na_2SO_4) benzolischen Lösung von 2,26 g (10 mmol) nicht besonders gereinigten, frisch bereiteten Sulfurans I wurden 1,74 g (10 mmol) Azodicarbonsäureester gegeben und über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die bereits rote Lösung verfärbte sich tiefer. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. blieb eine rote, glasige Substanz zurück; diese wurde mit Isopropanol erwärmt und vom Unlöslichen abfiltriert. Aus dem Filtrat fielen farblose Nadelchen in geringer Ausbeute vom Schmp. $131\text{--}133^\circ\text{C}$ aus. Nach Mischschmp. und Vergleich der IR-Spektren (KBr) handelte es sich um Hydrazodicarbonsäure-diäthylester.

Umsetzung mit Bortrifluorid-ätherat

2,26 g (10 mmol) rohes Ingold-Ylid I wurden in Benzol gelöst und dazu 1,42 g (10 mmol) Bortrifluorid-ätherat getropft. Das Gemisch blieb über Nacht stehen. Nach einigen Min. begann sich ein Niederschlag auszuscheiden, der sich zusehends vermehrte: 2,51 g gelbliches Pulver.

Zur Reinigung wurde die Substanz in möglichst wenig Äthanol gelöst und mit Äther wieder ausgefällt: gelbliche Kristalle vom Schmp. $180\text{--}186^\circ\text{C}$ (Zers.), wobei ein übler Geruch auftrat.

Analyse:

4,380 mg Subst. 9,20 mg CO_2 ; 2,04 mg H_2O

Gef. C 57,32 H 5,21

Für das Betain XIV ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{S BF}_3$) (294,2):

Ber. C 61,24 H 4,80

Für das Sulfoniumsalz $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{S} (\text{BF}_3\text{OH})$ (312,2):

Ber. C 57,70 H 5,34

Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid

Zu einer Lösung von 2,26 g (10 mmol) Ylid I in abs. THF wurden unter Rühren 2,72 g (10 mmol) HgCl_2 in abs. THF getropft. Sofort fiel ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus und gleichzeitig verfärbte sich die rote Ylid-Lösung nach Gelb.

Ausbeute: 4,50 g Pulver vom Schmp. $180\text{--}230^\circ\text{C}$ unter Zers.

Die Substanz enthielt Hg, Cl und S, konnte aber nicht gereinigt werden.

9-Fluorenyl-dimethyl-sulfonium-tetraphenylboranat XV

3,07 g (10 mMol) Sulfoniumbromid wurden in ca. 50 ccm Wasser gelöst und dazu unter Schütteln 3,42 g (10 mMol) Kalignost in 50 ccm Wasser getropft. Sofort fiel ein flockiger, farbloser Niederschlag aus. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen (5,25 g entsprechend 96 %) wurde das Tetraphenylboranat aus Acetonitril umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 143–146°C (Zers.)

Analyse:

3,115 mg Subst. 9,778 mg CO₂; 1,920 mg H₂O

C₃₉H₃₅BS (546,6) Ber. C 85,54 H 6,44

Gef. C 85,66 H 6,90

Die Tetraphenylboranate anderer Sulfoniumsalze wurden auf dieselbe Weise hergestellt.

Thermolyse des Tetraphenylboranates XV

5,46 g (10 mMol) Sulfoniumsalz XV wurden in einen 250 ccm-Kolben, welcher mit einem Ableitungsrohr versehen war, gebracht und in einem Ölbad auf 150°C erhitzt. Dabei zersetzte sich das Salz stürmisch; es destillierte eine farblose Flüssigkeit ab, bei der es sich um Dimethylsulfid handelte (Komplex mit HgCl₂, Geruch). Nach der Zersetzungsreaktion wurde noch weiter 15 Min. auf 150°C erhitzt; es hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl, das beim Abkühlen kristallisierte. Die Substanz wurde mit Äther herausgelöst, filtriert und der Äther abdestilliert: 4,60 g einer leicht gefärbten Festsubstanz. Durch zweimalige Sublimation und Umkristallisation aus Äthanol konnte eine farblose, kristalline Substanz vom Schmp. 139–142°C isoliert werden, bei der es sich um 9-Phenyl-fluoren (IR-Spektrum und Mischschmp.) handelte.

Der nicht sublimierende Bestandteil enthielt Bor, er wurde nicht mehr weiter untersucht.

Umsetzung von 9-Brom-fluoren mit N,N'-Bis-morpholino-sulfid

20,4 g (1/10 Mol) Sulfid wurden in möglichst wenig Äthanol/Acetonitril (etwa 1 : 1) gelöst und ebenso 9-Brom-fluoren, beide Lösungen vereinigt und etwa eine Woche bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde der entstandene, kristalline Niederschlag (20,0g) abfiltriert und getrocknet.

Durch Behandeln mit Wasser ließen sich 8,0 g wasserlösliches Morphinium-bromid (Identifizierung durch IR-Spektren-Vergleich und Mischschmp. 208-210°C) herauslösen.

Bei dem wasserunlöslichen, basischen Bestandteil (12,0 g) handelte es sich um N-(9-Fluorenyl)-morpholin (IR-Spektren-Vergleich, Mischschmp. 148-150°C).

Das Filtrat der Reaktion wurde nicht weiter untersucht. Bei einem Ansatz in abs. Methylenchlorid konnten ebenfalls die obigen Verbindungen erhalten werden.

II. Dimethylsulfonium-cyclopentadienyl-ylid

1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

66 g (1 Mol) destilliertes Cyclopentadien wurden mit 50 ccm Chloroform vermischt und in einen Dreihalskolben (mit Rührer, Stickstoffeinleitungsrohr und Rückflußkühler) gebracht und auf etwa -40°C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren und Einleiten von Reinststickstoff wurden 160 g (1 Mol) Brom in 70 ccm Chloroform in 20 Min. zugetropft (Kühlbadtemperatur zwischen -40 und -30°C). Falls sich die Lösung etwas rot färbte, so ließ sich der Bromüberschuß durch Zugabe einiger Tropfen Cyclopentadien beseitigen. War alles Brom zugetropft, so wurde noch etwa 10 Min. weitergerührt und darnach bei derselben Temperatur zu dieser Lösung von Dibrom-cyclopenten 140 g (2,2 Mol) Dimethylsulfid dazugegossen. Man ließ bei -30°C unter Stickstoff noch weiterrühren, wobei sich etwas Niederschlag bildete. Der Reaktionskolben wurde gut verschlossen 2 Tage im Kühlschrank aufbewahrt.

Vom ausgefallenen, zähen, schwarzen Öl wurde abdekantiert und das Öl unter leichtem Erwärmen in etwa 300 ccm Wasser gelöst. Nach dem Absaugen vom Ungelösten (schwarze Substanz) wurde die dunkle Lösung mit Aktivkohle etwa 10 Min. auf dem Dampfbade erwärmt und filtriert: hellgelbe bis rötliche Lösung von Cyclopentenyl-bis-(dimethyl-sulfonium)-dibromiden. Dazu wurden unter kräftigem Rühren, Einleiten von Reinststickstoff und Kühlen (Badtemperatur mußte auf etwa -20°C gehalten werden) 150 g Ätznatron in 150 ccm Wasser in 20 Min. getropft, wobei ein farbloser bis hellgelber Niederschlag ausfiel, der abgesaugt wurde. Nach dem Waschen mit 100 ccm Eiswasser und 150 ccm Isopropanol/Petroläther (Fraktion 40-80°C, 1:1) wurde die Substanz aus

abs. THF umkristallisiert: 20 g rötliche Kristalle vom Zers.p. 131-134°C. Das Produkt ließ sich in farblosen Kristallen erhalten, wenn farbloses Rohprodukt unter Lampenstickstoff umkristallisiert wurde.

Aus dem THF-Filtrat konnten weitere 3 g Substanz gewonnen werden, wenn man mit viel Petroläther versetzte und den Niederschlag wieder aus abs. THF umkristallisierte.

Gesamtausbeute: 23 g $\approx$ 18 % (bezogen auf Cyclopentadien)

In der Tiefkühltruhe ist das Ylid 2 bis 3 Monate ohne merkliche Zersetzung aufbewahrbar, während bei Raumtemperatur nach einigen Tagen Dimethylsulfid-Geruch auftritt.

Analyse:

3,399 mg Subst.	8,304 mg CO ₂ ; 2,340 mg H ₂ O
11,33 mg Subst.	4,76 ccm n/50 Pb(NO ₃) ₂

C ₇ H ₁₀ S (126,2)	Ber. C 66,62	H 7,98	S 25,40
	Gef. C 66,67	H 7,70	S 25,67

IR-Spektrum (KBr): 1435 (m), 1408 (m), 1320 (m), 1210 (m), 1195 (m), 1050 (m), 1025 (s), 983 (s), 897 (sch), 710 (s), 680 (sch) cm⁻¹
(s = starke, m = mittelstarke, sch = schwache Extinktion)

Versuche. Thiodiglykolsäure-diäthylester mit Dibrom-cyclopenten umzusetzen

a) Cyclopentadien wurde wie oben in Chloroform zu den Dibrom-cyclopenten bromiert und dazu die doppelt äquimolare Menge an Ester geschüttet:

Die Lösung wurde einige Tage im Kühlschrank aufbewahrt und dann mit viel Äther versetzt: es fiel kein Sulfoniumsalz aus.

Die Chloroform-Lösung wurde bei einem weiteren Versuch etwa 10 Std. unter Rückfluß gekocht, vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und mit Äther versetzt: keine Abscheidung eines Salzes. Auch der Niederschlag enthielt kein Sulfoniumsalz; vermutlich war er ein Zersetzungsprodukt der Dibrom-cyclopentene.

b) Dibrom-cyclopenten (das 3,5-cis-Isomere) wurde nach S. Winstein¹⁹⁾ in reiner Form isoliert, in Nitromethan gelöst und die doppelt äquimolare Menge an Ester dazugegeben; die Lösung blieb einige Wochen im Kühlschrank stehen; zwischendurch wurde geprüft, ob durch Versetzen

einer kleinen Probe mit viel Äther ein Sulfoniumsalz entstanden war. Dies war aber auch nach einigen Wochen nicht der Fall.

2. Katalytische Hydrierung

200 mg Palladiumoxid³³⁾ wurden in etwa 100 ccm Methanol abhydriert und 10,08 g (40 mMol) Sulfuran XVIII zugegeben. In etwa 1 Stde. wurden 4000 ml Wasserstoff unter Normalbedingungen aufgenommen, wobei das in Methanol schwer lösliche Ylid allmählich verschwand. Die Reaktion verlief exotherm, sodaß ab und zu gekühlt werden mußte. Nachdem die Wasserstoffaufnahme beendet war, wurde der Hydrierkolben auf etwa -30 bis -40°C abgekühlt, die kalte Lösung vom Katalysator abfiltriert und mit 12 g Quecksilber(II)-chlorid kräftig durchgeschüttelt, um das entstandene Dimethylsulfid zu entfernen. Aus dem Kolben wurde sofort das Lösungsmittel samt Produkt in eine eisgekühlte Vorlage destilliert und das Destillat mit Methanol auf 100 ccm aufgefüllt. Diese Lösung wurde in einen Scheidetrichter mit 500 ccm Wasser gebracht: es schieden sich einige ccm Flüssigkeit aus, die abgetrennt und in einem kleinen Scheidetrichter wieder einige Male mit Wasser durchgeschüttelt wurden. Bei der Destillation der Flüssigkeit (Vorlage auf etwa -10°C abgekühlt) gingen 2,42 g bei 46-49°C über. Nach Vergleich der IR-Spektren (CCl_4), Siedepunkt und Geruch handelte es sich um Cyclopentan.

Da bei der Aufarbeitung ziemlich viel von dem Cyclopentan verloren gingen, wurde zur Bestimmung der Ausbeute folgendermaßen verfahren: 5,00 g Cyclopentan wurden in 100 ccm Methanol gelöst und dieses Gemisch genau wie oben aufgearbeitet. Bei der Destillation wurden nur 2,36 g Cyclopentan zurückgewonnen. Hiernach beurteilt entsprechen die oben erhaltenen 2,42 g Cyclopentan einer Ausbeute von 5,12 g ($\hat{=}$ 92%).

3. Salzbildung

Dimethyl-cyclopentadienyl-sulfoniumsalze

1,26 g (10 mMol) Sulfuran XVIII wurden in 50 ccm abs. THF gelöst und dazu unter zeitweiligem Schütteln trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Sofort fiel ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus; es wurden etwa 10 Min. eingeleitet, dann schnell abgenutscht, mit Äther nachgewaschen und i.Vak. getrocknet: 1,50 g (92,5 %) wasser-

lösliches, hygroskopisches Sulfoniumchlorid XIX

Zur Analyse wurde das Tetraphenylboranat wie üblich hergestellt, in Acetonitril gelöst und mit Äther ausgefällt: leicht bräunliche Kriställchen vom Schmp. 179-180°C (Zers.). Umkristallisieren aus Acetonitril gelang wegen teilweiser Zersetzung nicht.

Analyse:

3,508 mg Subst. 10,682 mg CO₂; 2,430 mg H₂O

C₃₁H₃₁BS (446,5) Ber. C 83,39 H 7,00
 Gef. C 83,10 H 7,75

In die THF-Lösung des Sulfurans XVIII wurde gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet; das ausgefallene Sulfoniumbromid wurde in Wasser gelöst und dazu eine wässrige Lösung von HgBr₂ getropft, wobei sofort ein gelbliches Dimethyl-cyclopentadienyl-sulfonium-tribromomercurat ausfiel; das Salz ließ sich nur durch Umfällen reinigen.

Analyse:

4,583 mg Subst. 2,605 mg CO₂; 1,110 mg H₂O

C₇H₁₁Br₃HgS (566,6) Ber. C 14,84 H 1,97
 Gef. C 15,52 H 2,71

Hydrierung des Sulfoniumbromides XIX

Dimethyl-cyclopentadienyl-sulfonium-bromid XIX aus 1,26 g (10 mmol) Sulfuran XVIII und 20 ccm konz. Bromwasserstoffsäure wurde unter Normalbedingungen mit 200 mg Pd-oxid hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erstreckte sich über mehrere Tage, insgesamt wurden 380 ml Wasserstoff verbraucht. Vom Katalysator abfiltriert, wurde die Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser gelöst und vom Unlöslichen abfiltriert. Zu der neutralisierten und mit Aktivkohle behandelten farblosen Lösung tropfte man unter Schütteln 3,42 g (10 mmol) Kalignost in 50 ccm Wasser: 2,00 g (=45 %) farbloser, flockiger Niederschlag. Aus Acetonitril farblose Kristalle vom Schmp. 218-219°C Vergleich der IR-Spektren (KBr) und Mischschmp. zeigte, daß es sich um Dimethyl-cyclopentyl-sulfonium-tetraphenylboranat handelt.

Umsetzungen mit Quecksilber(II)-halogeniden

Zu einer Lösung von 1,26 g (10 mmol) Schwefel-Ylid XVIII in abs. Methylenchlorid wurden 2,72 g (10 mmol) HgCl₂ in viel abs. CH₂Cl₂

unter Rühren und Einleiten von Stickstoff bei Zimmertemperatur getropft; sofort fiel ein farbloser Niederschlag aus; es wurde noch einige Min. weitergerührt und dann abfiltriert: 3,54 g Substanz vom Schmp. 136-139°C (Zers., Dimethylsulfid-Geruch).

Die Substanz konnte nur im Kühlschrank längere Zeit gelagert werden und ließ sich nicht ohne Zersetzung (aus Acetonitril usw.) umkristallisieren. Gut löslich war sie nur in Dimethylsulfoxid. Die Analyse des Rohproduktes spricht für ein Addukt von 1 Mol Ylid mit 1 Mol HgCl_2 :

4,815 mg Subst.	3,925 mg CO_2 ; 1,240 mg H_2O
9,680 mg Subst.	6,670 mg AgCl

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{HgS}$ (397,8)	Ber. C 21,13	H 2,53	Cl 17,83
	Gef. C 22,24	H 2,88	Cl 17,15

Zu einer Lösung von 0,63 g (5 mmol) Sulfuran XVIII in möglichst wenig abs. THF wurden unter Rühren und Einleiten von Stickstoff bei Zimmertemperatur 1,80 g (5 mmol) HgBr_2 in wenig abs. THF getropft; der sofort ausfallende, fast farblose Niederschlag wurde nach einigen Min. abfiltriert: 2,15 g Pulver vom Schmp. 140-142°C (Zers., vorher schon Dunkelfärbung).

Das Br, Hg und S enthaltende Produkt konnte nicht gereinigt werden.

4. Elektrophile Substitutionen am Cyclopentadienyl-Ring des Schwefel-Ylides XVIII

2-(2-Phenyl-4-methylen-oxazolon-5-yl)-dimethylsulfonium-cyclopentadienyld XII

21,7 g (1/10 Mol) 4-Äthoxymethylen-2-phenyl-oxazolon-5 (XX) und 12,6 g (1/10 Mol) Sulfuran XVIII wurden jeweils in möglichst wenig abs. Methylenchlorid gelöst und beide Lösungen unter Reinststickstoff und Eiskühlung vereinigt, wobei sich das Gemisch sofort tiefrot färbte. Es wurde über Nacht stehen gelassen und am anderen Tage der entstandene Niederschlag abgesaugt: 14,5 g (= 49 %) metallisch grün schimmerndes Rohprodukt

Aus dem Filtrat konnte nichts mehr isoliert werden.

Der Niederschlag wurde aus Acetonitril umkristallisiert: 7,3 g (= 25 %) metallisch glänzende Schuppen vom Schmp. über 360°C.

Aus Chloroform: rote Nadelchen

Das so erhaltene Oxazolön-Ylid XXI ist längere Zeit bei Raumtemperatur haltbar.

Analyse:

3,416 mg Subst.	8,583 mg CO ₂ ; 1,570 mg H ₂ O
4,422 mg Subst.	0,188 ccm N ₂ bei 23°C/720 Torr
10,020 mg Subst.	7,770 mg BaSO ₄

C₁₇H₁₅NO₂S (297,4) Ber. C 68,75 H 5,05 N 4,72 S 10,78
Gef. C 68,57 H 5,14 N 4,67 S 10,65

UV-Spektrum (in Dioxan): Maxima bei 218 (lgε=4,12), 256 (lgε=4,21),
460 (lgε=4,65) und 482 mμ (lgε=4,76)

IR-Spektrum (KBr): Banden bei 1735 (C=O) und 1635 cm⁻¹ (C=N)

2-(2-Phenyl-4-methylen-oxazolön-5-yl)-1-triphenylphosphonium-
cyclopentadienylid XXII

3,26 g (10 mMol) Cyclopentadienyliden-triphenylphosphoran VIII und 2,17 g (10 mMol) 4-Äthoxymethylen-2-phenyl-oxazolön-5 wurden jeweils in wenig abs. Methylenchlorid gelöst und die beiden Lösungen bei Zimmertemperatur unter Stickstoff vereinigt, wobei sich das Gemisch intensiv rot färbte. Es wurde über Nacht stehen gelassen und dann auf viel niedrig siedenden Petroäther gegossen: es fielen 2,40 g (= 48 %) dunkelrotes, über Nacht kristallisierendes Öl aus. Aus Acetonitril ziegelrote Kriställchen vom Schmp. 238-239°C

Analyse:

2,869 mg Subst.	8,334 mg CO ₂ ; 1,290 mg H ₂ O
3,780 mg Subst.	0,099 ccm N ₂ bei 24°C/723 Torr

C₃₃H₂₄NO₂P (497,5) Ber. C 79,69 H 4,87 N 2,82
Gef. C 79,27 H 5,03 N 2,86

UV-Spektrum (in Dioxan): Maxima bei 213 (lgε=4,64), 273 (lgε=3,95),
315 (lgε=3,74) und 471 mμ (lgε=4,79)

IR-Spektrum (KBr): Banden bei 1750 (C=O) und 1635 cm⁻¹ (C=N)

2-(5-Methylen-3-methyl-2-thiono-thiazolidinium-4-)-1-dimethyl-
sulfonium-cyclopentadienylid XXV

1,26 g (10 mMol) Sulfuran XVIII und 2,03 g (10 mMol) Äthoxymethylen-

N-methyl-rhodanin²⁶⁾ wurden jeweils in möglichst wenig abs. Methylenchlorid gelöst und unter Stickstoff vereinigt, wobei sich das Gemisch sofort tiefrot färbte und bald ein Niederschlag ausfiel. Das über Nacht im Kühlschrank ausgefallene Produkt wurde abgesaugt: 1,75 g (= 62 %) schwarzes Pulver

Die schwer zu reinigende Verbindung mußte viermal aus Nitromethan/wenig Dimethylsulfoxid umkristallisiert werden: weinrote Kriställchen vom Schmp. über 360°C

Analyse:

3,230 mg Subst.	5,970 mg CO ₂ ; 1,400 mg H ₂ O
3,269 mg Subst.	0,152 ccm N ₂ bei 24°C/729 Torr
9,957 mg Subst.	23,980 mg BaSO ₄

C ₁₂ H ₁₃ NOS ₃ (283,4)	Ber.	C 50,84	H 4,63	N 4,94	S 33,92
	Gef.	C 50,43	H 4,84	N 5,10	S 33,08

UV-Spektrum (in Dioxan): Maxima bei 272 (lgε=3,94), 305 (lgε=3,90) und 480 mμ (lgε=4,75)

IR-Spektrum(KBr): Bande bei 1680 cm⁻¹ (C=O)

2,5-Bis-(N,N'-dicarbäthoxy-hydrazino)-1-dimethylsulfonium-cyclopentadienyld XXVII

3,48 g (20 mMol) Azodicarbonsäure-diäthylester wurden in 50 ccm abs. Methylenchlorid gelöst und dazu bei 0°C unter Rühren und Einleiten von Lampenstickstoff 1,26 g (10 mMol) Sulfuran XVIII in 50 ccm CH₂Cl₂ getropft: intensive Rotfärbung. Die Lösung blieb 2 Tage im Kühlschrank stehen; darnach wurde i.Vak. das Lösungsmittel abgezogen, wobei 4,60 g einer rötlichen Substanz zurückblieben. Diese wurde fein zerrieben und aus einem Gemisch von Cyclohexan/Essigester (etwa 3 : 1) umkristallisiert, wobei sich ein dunkles Produkt abschied; dieses wurde noch dreimal aus trockenem Essigester umkristallisiert, wobei immer 2 Tage im Gefrierfach aufbewahrt werden mußte, da die Substanz stets sehr langsam ausfiel: silbrig glänzendes Pulver vom Schmp. 152-154°C (Zers., Dimethylsulfid-Geruch)

Die Substanz war wasserunlöslich, löste sich jedoch in verd. HCl; eine Lösung davon in Acetonitril gab beim Versetzen mit p-Nitrophenyl-diazoniumsalz eine intensive Rotfärbung.

Analyse:

4,556 mg Subst.	8,123 mg CO ₂ ; 2,740 mg H ₂ O
3,778 mg Subst.	0,399 ccm N ₂ bei 24°C/721 Torr
15,00 mg Subst.	1.60 ccm n/50 Pb(NO ₃) ₂

C₁₉H₃₀N₄O₈S (474,6) Ber. C 48,09 H 6,38 N 11,81 S 6,75
 Gef. C 48,66 H 6,73 N 11,52 S 6,34 MG 517 (Aceton)

IR-Spektrum (KBr): starke Banden bei 3,1 (NH), 5,7 (C=O) u. 5,9μ (C=O)

2,3,5-Tris-(o-nitrophenyl-merkpto)-1-dimethylsulfonium-cyclopentadienyld XXVIII

Zu einer Lösung von 1,89 g (10 mMol) o-Nitrobenzol-sulfensäure-chlorid in 25 ccm abs. CH₂Cl₂ wurden bei 0°C unter Rühren und Einleiten von Lampenstickstoff 1,26 g (10 mMol) Sulfuran XVIII langsam getropft: sofortige Tieftrotfärbung der zuerst gelben Lösung. War alles Ylid zugetropft, wurde die Lösung, aus der sich bald ein Niederschlag abschied, etwa einen Tag in den Kühlschrank gestellt. Am anderen Tage wurde abfiltriert: orangefarbenes Pulver

Dieses wurde mit 100 ccm Wasser durchgeschüttelt und das Unlösliche abfiltriert, welches darauf mit 50 ccm CH₂Cl₂ durchgeschüttelt und wieder filtriert wurde: 0,75 g (= 51 %) gelbes Pulver vom Schmp. 210-220°C (Zers.); zur Reinigung wurde es einige Male aus Nitromethan/Dimethylsulfoxid (3 : 1) umkristallisiert: gelbe Kriställchen vom Schmp. 224-225°C (Zers., ab etwa 180°C Dunkelfärbung)

Die in konz. Salzsäure unlösliche Verbindung XXVIII war nur in Dimethylsulfoxid gut löslich.

Analyse:

3,996 mg Subst.	7,480 mg CO ₂ ; 1,200 mg H ₂ O
3,408 mg Subst.	0,225 ccm N ₂ bei 23°C/720 Torr
14,64 mg Subst.	5,23 ccm n/50 Pb(NO ₃) ₂

Gef. C 51,08 H 3,36 N 7,21 S 21,50

C₂₅H₁₉N₃O₆S₄ (585,7) (Trisulfensäure-Derivat)

Ber. C 51,26 H 3,27 N 7,18 S 21,91

C₃₁H₂₂N₄O₈S₅ (738,9) (Tetrasulfensäure-Derivat)

Ber. C 50,40 H 2,98 N 7,58 S 21,69

UV-Spektrum (in Dimethylsulfoxid): Maximum bei 387 mμ (ε=17200)

Das Methylenchlorid-Filtrat aus der Reaktion wurde mit viel Äther versetzt, vom ausgefallenen roten Öl abdekantiert und dieses einige Male mit Äther gewaschen, dann mit 100 ccm Wasser durchgeschüttelt und abfiltriert. Die beiden wässerigen Filtrate wurden vereinigt und daraus durch Fällen mit einer Kalignost-Lösung das Sulfoniumsalz des eingesetzten Ylides als Tetraphenylboranat (XIX) erhalten (IR-Spektren-Vergleich, Mischschmp.).

Um die Ausbeute an Sulfoniumchlorid quantitativ festzustellen, wurden die vereinigten wässerigen Filtrate mit genügend Silbernitrat-Lösung versetzt und das ausgefallene AgCl bestimmt: 1,00 g, entsprechend 93 % Sulfoniumsalz.

Molekulargewichtsbestimmungen

a) Reinigung von Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid wurde in Eiswasser bis zur Hälfte ausgefroren und die Flüssigkeit abdekantiert. Das zurückbleibende Dimethylsulfoxid wurde nun einer Vakuumdestillation unterworfen, und zwar wurde über eine Kolonne destilliert. Vorher wurde die Apparatur mit Lampenstickstoff durchgespült und zwischen Vorlage und Wasserstrahlpumpe ein Calciumchlorid-Rohr geschaltet. Die Destillation selbst fand ebenfalls unter Stickstoff statt. Nachdem etwa $1/4$ der Flüssigkeit als Vorlauf abdestillierten, wurden etwa 50 % des zurückbleibenden, konstant siedenden Dimethylsulfoxids abgenommen.

Diese Fraktion wurde in Eiswasser ausgefroren und etwa $1/4$ davon als Flüssigkeit schnell abdekantiert. Das zurückbleibende feste Dimethylsulfoxid wurde zu den MG-Bestimmungen verwendet.

b) Bestimmung der molaren Gefrierpunktserniedrigung (Eichung)

Molare Gefrierpunktserniedrigung aus der Literatur: 3,80
Da jedoch das Lösungsmittel sehr hygroskopisch war, wurde jedesmal die Konstante mit Hilfe von reinstem Azobenzol bestimmt.

Arbeitsweise: Das Dimethylsulfoxid wurde in einer Glove-Box, in der sich Phosphorpentoxid als Trockenmittel befand, unter Stickstoff abgefüllt. Die Messungen führte ich im Beckmann-Apparat durch; als Kühlmittel diente kaltes Wasser, in dem sich zwei Stückchen Eis befanden.

Literatur-Schmp. von Dimethylsulfoxid: $18,55^{\circ}\text{C}$

Am Beckmann-Thermometer wurde alle 15 Sek. abgelesen.

Schmp. des Dimethylsulfoxids (Einwaage: 24,18 g):

Temperaturgang: 1,96 2,14 2,26 2,08 2,05 2,035 2,035 2,035 ...

Zugabe von 181,2 mg Azobenzol:

Temperaturgang: 2,02 2,11 2,20 2,30 2,32 2,25 2,20 2,195 2,195 ...

Zugabe von weiteren 148,9 mg Azobenzol:

Temperaturgang: 2,04 2,10 2,15 2,21 2,26 2,31 2,37 2,41 2,45 2,49
2,47 2,37 2,35 2,345 2,340 2,340 2,340 ...

Schmp. des Dimethylsulfoxids (Einwaage: 25,31 g):

Temperaturgang: 1,88 1,94 2,14 2,20 2,08 2,04 2,035 2,035 ...

Zugabe von 243,3 mg Azobenzol:

Temperaturgang: 1,90 2,04 2,15 2,28 2,39 2,34 2,28 2,26 2,255
2,252 2,252 2,252 ...

Zugabe von weiteren 129,5 mg Azobenzol:

Temperaturgang: 1,82 2,02 2,23 2,43 2,42 2,39 2,375 2,370 2,370 ...

Mit der aus der Literatur entnommenen Konstanten ergab sich das MG von Azobenzol (Theorie: 182) nach der Formel $MG = \frac{a \cdot 3,80}{b \cdot \Delta T}$ zu 178, 170, 168 und 167 (Mittel 171).

(a=Substanzgewicht, b=Lösungsmittelgewicht, ΔT =Gefrierpunktserniedrg.)

Mit MG = 182 von Azobenzol ergab sich die Eichkonstante zu 4,05.

c) Molekulargewichtsbestimmung von Sulfuran XXVIII

Auch hier wurde wie vorher der Schmp. von Dimethylsulfoxid bestimmt, er ergab sich jeweils zu 2,305

Einwaage: 25,91 g Dimethylsulfoxid; Zugabe von 251,9 mg Sulfuran:

Temperaturgang: 1,98 2,08 2,20 2,22 2,16 2,11 2,105 2,105 ...

Einwaage: 24,45 g Dimethylsulfoxid; Zugabe von 120,2 mg Sulfuran:

Temperaturgang: 1,80 1,93 2,05 2,15 2,21 2,10 2,09 2,070 2,070 ...

Zugabe von weiteren 109,1 mg Sulfuran:

Temperaturgang: 1,93 2,04 2,15 2,24 2,20 2,16 2,12 2,100 2,100 ...

Mit der molaren Gefrierpunktserniedrigung von 4,05 ergaben sich folgende Molekulargewichte: 565, 568 und 584 (Ber. 586)

2,3,5-Tris-(o-nitrophenyl-merkapto)-1-triphenylphosphonium-cyclopentadienylid XXIX

Zu 1,89 g (10 mMol) o-Nitrobenzol-sulfensäurechlorid im 50 ccm abs. Methylenchlorid wurden bei Zimmertemperatur unter Lampenstoffs 3,26 g (10 mMol) Phosphor-Ylid VIII in 50 ccm abs. CH_2Cl_2 getropft; sofort entstand eine tiefrote Lösung, die 2 Tage im Kühlschrank aufbewahrt und darnach auf viel Petroläther (40-80°) gegossen wurde. Sogleich fiel eine rote, bald erstarrende Substanz aus. Nachdem Abdekantieren wurde der Rückstand kräftig mit Wasser durchknetet, wobei der größte Teil pulvrig wurde. Das Produkt wurde mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt, die nun leicht filtrable Substanz gesammelt und im Exsiccator über Phosphorpentoxid getrocknet: 1,45 g rotes Pulver.

Zur Reinigung wurde einige Male aus Nitromethan oder Acetonitril umkristallisiert: rote, chlorfreie Kriställchen vom Schmp. 260-261°C (Zers., ab etwa 200°C Dunkelfärbung)

Das mit konz. Salzsäure nicht reagierende Phosphoran XXIX war nur in Dimethylsulfoxid gut löslich.

Im wässerigen Filtrat konnte das Phosphoniumsalz des eingesetzten Ylides VIII als Tetraphenylboranat nachgewiesen werden (IR-Spektren-Vergleich).

Hier konnte analytisch entschieden werden, ob 3 oder 4 Sulfensäure-Reste in den Fünfring traten:

3,996 mg Subst.	9,172 mg CO_2 ; 1,280 mg H_2O
4,597 mg Subst.	0,240 ccm N_2 bei 24°C/725 Torr
10,500 mg Subst.	9,200 mg BaSO_4

Gef. C 62,64 H 3,58 N 5,67 S 12,03

$\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6\text{PS}_3$ (785,9) (Trisulfensäure-Derivat)

Ber. C 62,75 H 3,58 N 5,35 S 12,22

$\text{C}_{47}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_8\text{PS}_4$ (939,0) (Tetrasulfensäure-Derivat)

Ber. C 60,11 H 3,32 N 5,96 S 13,65

UV-Spektrum (in Dimethylsulfoxid): Max. bei 388 $\text{m}\mu$ ($\epsilon=15200$)

Versuch, das Sulfuran XVIII mit Propargylaldehyd umzusetzen

Zu einer Lösung von 1,08 g (20 mMol) Propargylaldehyd in 50 ccm

abs. CH_2Cl_2 wurden unter Rühren, Einleiten von Lampenstickstoff und Kühlen auf -50°C 2,52 g (20 mMol) Sulfuran getropft. Sofort fiel ein hellgrüner Niederschlag aus; es wurde bei dieser Temperatur noch 30 Min. weitergerührt und das Gemisch auf Zimmertemperatur gebracht. Dabei färbte sich der Niederschlag und die hellgrüne Lösung schnell nach Tiefschwarz. Das abfiltrierte Produkt konnte nicht gereinigt werden.

Versuch, das Sulfuran XVIII mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester umzusetzen

Zu einer Lösung von 2,84 g (20 mMol) Dimethylester in 30 ccm abs. CH_2Cl_2 wurden unter Rühren und Einleiten von Lampenstickstoff bei -30°C 1,26 g (10 mMol) Sulfuran in 30 ccm abs. CH_2Cl_2 getropft: sofortige Tieftrotfärbung. Das Gemisch wurde 2 Tage im Kühlschrank aufbewahrt und darnach die Lösung im Rotationsverdampfer vom Methylenchlorid befreit. Zurück blieben 4,05 g schwarzes bis rotes, nicht mehr nach Ester riechendes Produkt. Die Substanz durch Umkristallisieren aus Isopropanol oder Essigester/Cyclohexan zu reinigen war nicht möglich, da stets dunkle, ölige Produkte anfielen. Im IR-Spektrum (KBr): C=O-Banden bei etwa 1700 und 1730 cm^{-1}

Versuch, das Sulfuran XVIII mit Tetracyanoäthylen umzusetzen

Tropfte man zu einer Lösung von Tetracyanoäthylen in abs. THF äquimolare Mengen Sulfuran bei Raumtemperatur unter Lampenstickstoff, trat eine Tiefblaufärbung auf; gleichzeitig schied sich ein schwarzes Pulver ab, das nicht mehr gereinigt werden konnte.

IR-Spektrum (KBr): starke Nitrilbanden bei 4,5 und $4,6\mu$

Versuch, das Oxazolone-Sulfuran XXI mit Quecksilber(II)-chlorid umzusetzen

Zu einer Lösung von 2,97 g (10 mMol) Oxazolone-Ylid in möglichst wenig abs. CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei Zimmertemperatur 2,72 g (10 mMol) HgCl_2 in CH_2Cl_2 (in dem es schwer löslich war) getropft; es fiel bald ein Niederschlag aus. War alles HgCl_2 zugegeben, wurde noch etwa 10 Min. weitergerührt und dann abfiltriert: 5,60 g ockerfarbenes Pulver vom Zersp. über 300°C (Dunkelfärbung schon ab etwa 180°C)

Die Cl, N, Hg und S enthaltende Substanz konnte weder durch Umkristallisieren noch Umfällen gereinigt werden. Außer in Dimethylsulfoxid war sie praktisch unlöslich. Die Analysenzahlen für CH und N gaben keinen Hinweis für die Zusammensetzung der Substanz:

	4,779 mg Subst.	4,290 mg CO ₂ ; 0,620 mg H ₂ O	
	3,629 mg Subst.	0,078 ccm N ₂ bei 24°C/726 Torr	
Gef.	C 24,53	H 1,45	N 2,36

5. Umsetzungen von Sulfuranen mit Diazoniumsalzen

Dimethyl-(2-phenylhydrazono-cyclopentadienyl)-sulfonium-tetraphenylboranat XXXa

Aus 1,04 g (15 mMol) Anilin in 3,8 ccm konz. Salzsäure und 17 ccm Eiswasser wurde durch Zutropfen von 1,05 g (15 mMol) Natriumnitrit in H₂O (Eiskühlung) Benzoldiazoniumchlorid hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 7 g Natriumacetat gegeben, wobei der pH auf 5-6 stieg und ein gelber Niederschlag ausfiel.

Unter Rühren und Einleiten von Lampenstickstoff wurden dazu bei -5°C 1,89 g (15 mMol) Sulfuran XVIII in 25 ccm abs. Methylenchlorid innerhalb von 5 Min. getropft. Schon beim ersten Tropfen färbte sich das Gemisch intensiv rot und rasch schied sich ein tiefroter Niederschlag ab. Es wurde bei -5°C noch 1/2 Stde. weitergerührt, dann abgenutscht, mit 100 ccm Wasser behandelt und filtriert: tiefroter wässrige Lösung. Dazu wurden 5,20 g (etwas über 15 mMol) Kalignost in 50 ccm Wasser unter Schütteln gegeben, wobei 6,52 g (= 90 %) rohes, rotes Tetraphenylboranat ausfielen. Aus Isopropanol: rote Nadelchen vom Schmp. 150-151°C (Zers.)

Analyse:

	2,834 mg Subst.	8,362 mg CO ₂ ; 1,810 mg H ₂ O	
	2,991 mg Subst.	0,138 ccm N ₂ bei 25°C/718 Torr	
	16,90 mg Subst.	1,65 ccm n/50 Pb(NO ₃) ₂	
C ₃₇ H ₃₅ BN ₂ S (550,6)	Ber.	C 80,75	H 6,41 N 5,08 S 5,81
	Gef.	C 80,52	H 7,15 N 4,99 S 5,80

Dimethyl-(2-phenylhydrazono-cyclopentadienyl)- sulfonium-
tetrafluorboranat XXXa

Es wurde wie oben gearbeitet, der Ansatz war derselbe. Statt jedoch die wässrige Lösung mit Kalignost zu versetzen, wurde hier 35-proz. Borfluorwasserstoffsäure versetzt.

Arbeitsweise: Der Niederschlag aus der Umsetzung des Sulfurans mit dem Diazoniumsalz wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und dazu unter Rühren 100 ccm 35-proz. HBF_4 getropft. Es fiel sofort ein größtenteils kristalliner, roter Niederschlag (3,54 g = 77 %) aus. Aus Iso-propanol: rote Nadeln vom Schmp. 161-162°C (Zers.)

Analyse:

2,987 mg Subst.	5,339 mg CO_2 ; 1,340 mg H_2O
3,007 mg Subst.	0,255 ccm N_2 bei 25°C/705 Torr
5,632 mg Subst.	1,81 ccm n/50 Jod

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2\text{S}$ (318,2)	Ber.	C 49,07	H 4,75	N 8,81	S 10,08
	Gef.	C 48,78	H 5,02	N 9,01	S 10,30

UV-Spektrum (in Dioxan): Max. bei 260 ($\lg \epsilon = 3,29$) und 421 $\mu\mu$ ($\lg \epsilon = 4,15$)

IR-Spektrum (KBr): Banden bei 3,1 (NH) und 6,6 μ (C=N)

Aus 0,93 g (10 mMol) Anilin wurden mit 3 ccm konz. Salzsäure unter Zusatz von 20 ccm Wasser eine Lösung von Anilin-hydrochlorid hergestellt. Dieses wurde mit 0,69 g (10 mMol) Natriumnitrit in 20 ccm Wasser bei 0°C in das Diazoniumsalz überführt.

Die kalte Lösung wurde unter Rühren und Einleiten von Stickstoff zu einer salzsauren Lösung von 1,26 g (10 mMol) Sulfuran XVIII in 50 ccm verd. Salzsäure (beim Lösen des Ylids entstand das Sulfoniumchlorid XIX) bei 0°C getropft. Es entstand eine tiefrote Lösung, die bei dieser Temperatur noch 10 Min. weitergerührt wurde. Zu dieser wurden nun unter den obigen Bedingungen 1,50 g (13,6 mMol) NaBF_4 in 25 ccm Wasser getropft. Sofort fiel ein roter, teilweise ölgiger Niederschlag aus. Es wurde noch einige Minuten weitergerührt, wobei die öligen Bestandteile fest wurden. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Exsiccator über Phosphorpentoxid wurden 2,50 g (= 81 %) Tetrafluorboranat in Form eines roten, teilweise kristallinen Pulvers erhalten.

Identifizierung durch IR-Spektren-Vergleich (KBr) und Mischschmp.

Dimethyl- 2-(p-nitrophenylhydrazono)-cyclopentadienyl-
sulfonium-tetrafluoboranat XXXb

Zu einer salzsauren Lösung des Sulfoniumsalzes XIX (aus 1,26 g (10 mMol) Sulfuran XVIII in 50 ccm verd. HCl) wurde unter Rühren und Stickstoff-Einleiten bei 0°C eine schwach saure Lösung von p-Nitrophenyl-diazonium-tetrafluoborat (2,37 g = 10 mMol; in möglichst wenig Wasser gelöst) getropft. Sofort fiel ein rotbrauner Niederschlag aus. Nachdem noch 1/2 Stde. weitergerührt wurde, wurde abfiltriert und getrocknet: 3,30 g (= 91 %) Pulver

Zur Reinigung wurde es in Acetonitril gelöst und genügend Triäthylamin zugegeben; die tiefrote Lösung verfärbte sich nach Violett. Nach einigen Stdn. wurde i.Vak. das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in abs. THF gelöst, vom Unlöslichen (Triäthylammonium-tetrafluoborat, identifiziert durch IR-Spektrum) abfiltriert und in die Lösung gasförmiges HCl eingeleitet; es fiel bald ein Niederschlag aus, außerdem veränderte sich die Farbe (nach Rot). Nach 15 Min. Einleiten wurde abfiltriert, in verd. Salzsäure gelöst und genügend NaBF₄ in Wasser zugegeben; gelber bis roter Niederschlag, der aus Acetonitril umkristallisiert wurde: gelbe Kriställchen vom Schmp. 204-206°C (Zers.)

Analyse:

4,312 mg Subst.	6,883 mg CO ₂ ; 1,640 mg H ₂ O
3,591 mg Subst.	0,369 ccm N ₂ bei 26°C/728 Torr

C ₁₃ H ₁₄ BF ₄ N ₃ O ₂ S (363,2)	Ber. C 43,00	H 3,89	N 11,58
	Gef. C 43,56	H 4,26	N 11,24

UV-Spektrum (in Acetonitril): Max. bei 215 (lgε=3,96), 318 (lgε=3,47),
424 (lgε=4,42) und 520 mμ (lgε=3,61)

IR-Spektrum (KBr): Bande bei 3,1μ (NH)

Dimethyl-2-(o-carbäthoxyphenylhydrazono)-cyclopentadienyl-
sulfonium-tetrafluoboranat XXXc

Aus 1,65 g (10 mMol) Anthranilsäure-äthylester (in 3 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Wasser) und 0,69 g (10 mMol) Natriumnitrit wurde unter Eiskühlung eine Lösung des Diazoniumsalzes hergestellt.

Diese wurde unter Rühren und Einleiten von Lampenstickstoff bei 0°C mit einer Lösung von 1,26 g (10 mMol) Sulfuran XVIII (in 50 ccm verd. Salzsäure) versetzt. Die tiefrote Lösung wurde noch 15 Min.

weitergerührt und dann dazu 1,50 g (13,6 mMol) NaBF_4 in möglichst wenig Wasser getropft: sofort fiel ein rotes, teilweise öliges Produkt aus. Es wurde 15 Min. weitergerührt, das teilweise kristalline Pulver abfiltriert und in möglichst wenig Acetonitril gelöst. Bei Zugabe von viel Äther fielen 2,45 g (=63 %) rote, lange Nadeln aus. Aus Isopropanol lange, orange Nadeln vom Schmp. 155-156°C (Zers.)

Analyse:

3,302 mg Subst.	6,012 mg CO_2 ; 1,600 mg H_2O
3,761 mg Subst.	0,254 ccm N_2 bei 27°C/727 Torr
3,448 mg Subst.	0,88 ccm n/50 Jod

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (390,2)	Ber.	C 49,25	H 4,91	N 7,18	S 8,22
	Gef.	C 49,69	H 5,42	N 7,35	S 8,18

UV-Spektrum (in Dioxan): Max. bei 221 ($\lg \epsilon = 4,08$), 265 ($\lg \epsilon = 3,46$) und 415 $\text{m}\mu$ ($\lg \epsilon = 4,28$)

IR-Spektrum (KBr): schwache Bande bei 3,1 (NH) und starke bei 5,95 μ (C=O)

p-Nitrophenylhydrazon des 3-(4-Methylen-2-phenyl-oxazol-5-yl)-2-(dimethylsulfonium-tetrafluoboranat)-cyclopentadienons

2,97 g (10 mMol) des Oxazol-5-yl-Sulfurans XXI wurden in möglichst wenig trockenem Acetonitril bei 30-40°C gelöst und dazu 2,37 g (10 mMol) p-Nitrophenyl-diazonium-tetrafluoboranat in möglichst wenig CH_3CN getropft: die rote Lösung schlug nach Weinrot um, gleichzeitig fiel ein Niederschlag aus: 3,5 g (= 65 %) feine Nadeln.

Zum Umkristallisieren eignete sich ein Gemisch aus Nitromethan/Dimethylsulfoxid (etwa 3 : 1): metallisch blauglänzende Kristalle (XXXI) vom Schmp. über 360°C

Analyse:

4,541 mg Subst.	8,850 mg CO_2 ; 1,560 mg H_2O
2,970 mg Subst.	0,292 ccm N_2 bei 25°C/718 Torr
9,255 mg Subst.	4,650 mg BaSO_4

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (534,3)	Ber.	C 51,70	H 3,59	N 10,48	S 6,01
	Gef.	C 53,19	H 3,84	N 10,64	S 6,90

Wie die Überführung dieses Salzes in das zugehörige Sulfuran zeigte, handelte es sich, trotz der von der Theorie abweichenden Analysen-

zahlen, um das gewünschte Produkt.

UV-Spektrum (in Dioxan): Max. bei 241 ($\lg \epsilon = 4,20$), 333 ($\lg \epsilon = 3,95$),
440 ($\lg \epsilon = 4,03$) und 590 $m\mu$ ($\lg \epsilon = 4,80$)

IR-Spektrum (KBr): Banden bei 3200 (NH), 1800 (C=O), 1640 cm^{-1} (C=N
im Oxazolonyl-Ring)

2-(4-Methylen-2-phenyl-oxazol-5-yl)-5-(p-nitrophenylazo)-
1-dimethylsulfonium-cyclopentadienylid XXXII

0,53 g (1 mMol) des obigen Sulfoniumsalzes XXXI wurden bei 30-40°C in möglichst wenig trockenem Acetonitril gelöst und dazu bei dieser Temperatur 5 ccm Triäthylamin gegossen; sofort schlug die weinrote Farbe der Lösung in ein tiefes Blau um, außerdem begannen sich bald Kristalle abzuscheiden. Das Gemisch wurde 2 Stdn. in den Kühlschrank gestellt und dann abfiltriert; rotbraune, kristalline Substanz (0,22 g, entsprechend 49 %).

Aus Acetonitril: rotbraune, glänzende Nadelchen vom Schmp. über 360°C
Die Verbindung war nur in Dimethylsulfoxid gut löslich.

Analyse:

4,260 mg Subst.	9,645 mg CO_2 ; 1,600 mg H_2O
2,633 mg Subst.	0,304 ccm N_2 bei 27°C/722 Torr
9,880 mg Subst.	5,160 mg BaSO_4

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (446,5)	Ber.	C 61,87	H 4,08	N 12,55	S 7,18
	Gef.	C 61,79	H 4,20	N 12,48	S 7,17

UV-Spektrum (in Dioxan): Max. bei 241 ($\lg \epsilon = 3,54$), 337 ($\lg \epsilon = 3,32$),
457 ($\lg \epsilon = 3,38$) und 589 $m\mu$ ($\lg \epsilon = 4,12$)

IR-Spektrum (KBr): Banden bei 1740 (C=O) und 1630 cm^{-1} (C=N)

Hydrierung von Dimethyl-2-(phenylhydrazono)-cyclopentadienyl-
sulfonium-tetrafluoborant XXXa

3,18 g (10 mMol) Sulfoniumsalz wurden in 100 ccm Methanol mit 300 mg PtO_2 bei Zimmertemperatur über Nacht hydriert. Gesamtwasserstoffaufnahme: 785 ml. Nach dem Abfiltrieren des Katalysator zog man i.Vak. das Methanol ab; zurück blieb eine rote, ölige Substanz, welche mit Wasser (100 ccm) durchgeschüttelt und filtriert wurde. Der hellgelben Lösung setzte man Kalignost (in Wasser gelöst) zu, wobei 1,20 g farbloser Niederschlag ausfielen. Aus Acetonitril farblose

Kristalle vom Schmp. 230-232°C.

Nach Vergleich der IR-Spektren (KBr) und Mischschmp. handelte es sich um Ammoniumteträphenylboranat.

Analyse:

3,772 mg Subst.	11,836 mg CO ₂ ; 2,560 mg H ₂ O
4,819 mg Subst.	0,195 ccm N ₂ bei 23°C/719 Torr

C ₂₄ H ₂₄ BN (337,3)	Ber. C 85,47	H 7,18	N 4,16
	Gef. C 85,63	H 7,59	N 4,41

Das Methanol-Filtrat aus der Hydrierung roch stark nach Dimethylsulfid.

III. Darstellungsversuch weiterer stabiler, substituierter Sulfurane der Cyclopentadien-Reihe

1. Umsetzung von 2,3,4,5-Tetrachlor-diazocyclopentadien mit gasförmigem Bromwasserstoff

69 g (3/10 Mol) Tetrachlor-diazocyclopentadien²⁸⁾ wurden in einem 250-ccm-Dreihalskolben (mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr) in 100 ccm abs. Methylenchlorid gelöst und unter Rühren flott gasförmiger Bromwasserstoff (aus Brom und Tetralin) eingeleitet. Nach einer halben Stunde begann das CH₂Cl₂ gelinde zu sieden; die exotherme Reaktion dauerte 90 Min.; während dieser Zeit und weiteren 30 Min. wurde HBr eingeleitet.

Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abgezogen, zurück blieb ein dunkelbraunes Öl, das der Hochvakuum-Destillation ($3 \cdot 10^{-2}$ Torr) unterworfen wurde. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

74-79°C: 26 g gelbliches Öl (Badtemperatur: 125°C)
80-103°C: 9 g gelbliches Öl (Badtemperatur: 150-165°C)
103-06°C: 24 g gelbliches Öl (Badtemperatur: 175°C)

Zurück blieb eine schwarze Festsubstanz.

Gesamtausbeute: 59 g (= 70 %, wenn man annimmt, daß sich ein Isomeregemisch aus Tetrachlor-brom-cyclopentadien bzw. einem Dimeren davon gebildet hatte.)

Alle drei Fraktionen erstarrten im Kühlschrank zu Kristallen.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, daß es sich bei den Produkten tatsächlich um Tetrachlor-brom-cyclopentadiene, welche

allmählich zu dimerisieren schienen, handelte.

Analyse des Gemisches der obigen 3 Fraktionen:

4,791 mg Subst. 3,737 mg CO₂; 0,160 mg H₂O

C₅HBrCl₄ (282,8) Ber. C 21,23 H 0,36

Gef. C 21,29 H 0,37

Molekulargewichtsbestimmung (Benzol):

Gef. 320 nach einem Tage (die Substanz war bei Raumtemperatur flüsig)

Gef. 419 nach einer Woche (die Substanz war bei Raumtemp. kristallin)

Umsetzung von Tetrachlor-brom-cyclopentadien mit Dimethylsulfid

Die Umsetzung wurde mit jeder der bei der vorigen Synthese erhaltenen Fraktionen durchgeführt, wobei stets dieselbe Substanz anfiel.

Tetrachlor-brom-cyclopentadien (XXXV) wurde in Nitromethan gelöst und ein kräftiger Überschuß an Dimethylsulfid dazugegeben. Das Gemisch blieb einige Tage im Kühlschrank stehen, dabei fielen farblose, wasserlösliche Kristalle aus. Das hygroskopische Salz (geringe Ausbeute) führte man in ein Tetraphenylboranat über, das aus Acetonitril zu farblosen Kristallen vom Schmp. 312-315°C umkristallisiert wurde.

Vergleich der IR-Spektren und Mischschmp. ergaben, daß die Substanz Trimethylsulfonium-tetraphenylboranat war.

2. Umsetzung von Dimethylsulfid mit 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-brom-cyclopentadien

4,49 g (10 mmol) Tetraphenyl-brom-cyclopentadien wurden im Bombenrohr mit 10 ccm Dimethylsulfid versetzt und 24 Stdn. auf 100°C erhitzt. Die anfänglich tiefroter Lösung wurde hellrot, außerdem fielen farblose Kristalle aus, welche mit Methylenchlorid gewaschen wurden.

Methylenchlorid und Filtrat wurden vereinigt, die flüchtigen Anteile abdestilliert, der Rückstand mit Wasser behandelt und das gelbe Produkt (4,00 g) abfiltriert. Die erwähnten farblosen Kristalle, in Wasser gelöst, vereinigte man mit dem wässrigen Filtrat und versetzte sie mit einer Lösung von Kalignost (in Wasser), wobei ein

farbloser Niederschlag ausfiel. Aus Acetonitril farblose kräftige Nadeln vom Schmp. 315-317°C.

IR-Spektrum (KBr), Mischschmp. und Analyse ergaben, daß es sich um Trimethylsulfonium-tetraphenylboranat handelte:

3,312 mg Subst. 9,951 mg CO₂; 2,190 mg H₂O

C₂₇H₂₉BS (396,4) Ber. C 81,81 H 7,37

Gef. C 81,99 H 7,40

Um die Ausbeute an Sulfoniumbromid zu bestimmen, wurde die wässrige Lösung mit genügend Silbernitrat (in Wasser) versetzt, das ausgefallene AgBr bei 100°C getrocknet und dann gewogen: 1,75 g Silberbromid, entsprechend 93 % an Trimethyl-sulfonium-bromid.

Der wasserunlösliche, gelbe Rückstand wurde einige Male aus Isopropanol umkristallisiert: gelbliche Nadelchen vom Schmp. 162-163°C. Molekulargewichtbestimmung und Analyse ergaben, daß die Substanz Methyl-(2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl)-1-sulfid ist:

2,942 mg Subst. 9,336 mg CO₂; 1,580 mg H₂O

10,613 mg Subst. 5,770 mg BaSO₄

C₃₀H₂₄S (416,4) Ber. C 86,52 H 5,81 S 7,67

Gef. C 86,60 H 6,01 S 7,47 MG 417 (Benzol)

3. Umsetzung von Triphenylphosphin mit 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien

4,49 g (10 mMol) Tetraphenyl-brom-cyclopentadien wurden in möglichst wenig siedendem Acetonitril gelöst und in die noch heiße, rote Lösung möglichst schnell portionsweise 2,62 g (10 mMol) Triphenylphosphin gegeben: sofortige Verfärbung nach Gelb. Schon nach wenigen Minuten schied sich ein farbloser, nadeliger Niederschlag ab; das Gemisch blieb 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und darnach 3,40 g (= 92 %) farblose Nadeln abfiltriert; Schmp. 175-177°C. IR-Spektrum (KBr) und Mischschmp. ergaben die Identität mit 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadien.

Das Filtrat wurde i.Vak. zur Trockne gebracht; zurück blieben 3,00 g einer bräunlichen Substanz. Diese wurde einige Male aus Cyclohexan umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 157-158°C. Nach IR-Spektrum und Mischschmp. handelte es sich um Triphenylphosphinoxid.

IV. Lithiumalanat- und Natriumborhydrid-Reduktion instabiler Sulfurane

1. Darstellung von Dimethyl-alkyl-sulfoniumsalzen

Dimethylsulfid

In einem 1-Ltr.-Dreihalskolben (mit Rührer, Tropftrichter und Makrobrücke) brachte man 156 g (2 Mol) käufliches Dimethylsulfoxid, 150 ccm Wasser und 150 g Zinkstaub, erwärmte das Gemisch auf 60–70°C und tropfte langsam unter Rühren 290 g halbkonz. Schwefelsäure zu. Wurde im Laufe der Umsetzung die Reaktion zu stürmisch (die Destillationstemperatur stieg dabei auf 50–70°C) oder trat übermäßiges Schäumen auf, was bei zu raschem Zutropfen der Schwefelsäure erfolgte, so wurde kräftig gerührt und das Wasserbad entfernt. Nach etwa 20 Min. gingen die ersten Tropfen Dimethylsulfid bei etwa 40°C in die auf –10°C gekühlte Vorlage über. Nach ca. 3 bis 4 Stdn. war die Reaktion beendet: 115 g (= 93 %) farbloses Dimethylsulfid.

Eine weitere Reinigung der Flüssigkeit war für die folgenden Umsetzungen nicht mehr nötig.

Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung der Sulfoniumsalze

Das Alkylbromid wurde in möglichst wenig Nitromethan gelöst und dazu Dimethylsulfid in geringem Überschuß gegeben. Das Gemisch blieb über Nacht im Kühlschrank stehen; falls das Salz nicht ausfiel, wurde mit viel Äther versetzt. Schied sich ein Öl ab, so wurde einige Male mit Äther durchgeschüttelt, wobei stets Kristallisation erfolgte.

Die benötigten Salze Dimethyl-9-fluorenyl-sulfonium-, Dimethyl-diphenylmethyl-sulfonium- und Dimethyl-benzyl-sulfonium-bromid wurden wie die folgenden dargestellt.

Dimethyl-allyl-sulfonium-bromid

Aus 12,1 g (1/10 Mol) destilliertem Allylbromid und 10 g Dimethylsulfid wurden, nach dem Versetzen der Nitromethan-Lösung mit Äther, Abdekantieren, Durchschütteln mit Äther und Absaugen der flüchtigen Anteile, 18 g (= 98 %) farblose, kristalline Substanz erhalten. Das extrem hygroskopische Bromid wurde in das Tetraphenylboranat überführt; aus Acetonitril farblose Blättchen vom Schmp. 214–216°C (Zers.)

Analyse:

3,189 mg Subst.	9,628 mg CO ₂ ;	2,190 mg H ₂ O
C ₂₉ H ₃₁ BS (422,5)	Ber. C 82,47	H 7,40
	Gef. C 82,39	H 7,68

o-Xylylen-bis-(dimethyl-sulfonium)-dibromid

Aus 26,4 g (1/10 Mol) o-Xylylen-dibromid und 20 g Dimethylsulfid wurden 38 g (= 98 %) farbloses, kristallines Sulfoniumsalz erhalten. Bei der exothermen Reaktion fiel die Substanz als Öl an, welches aber schnell zu kristallisieren begann. Sie wurde aus Äthanol umkristallisiert: lange farblose Nadeln vom Schmp. 102-104°C (Zers.)

Aus dem stark hygroskopischen Dibromid ließ sich leider kein reines Tetraphenylboranat erhalten, da dieses noch immer Brom enthielt und über einen größeren Bereich schmolz. Trotz der wenig gut stimmenden Analysenwerten gibt es wohl keinen Zweifel an der Zusammensetzung des Salzes:

3,634 mg Subst.	5,006 mg CO ₂ ;	1,920 mg H ₂ O
17,10 mg Subst.	4,15 ccm n/50 Pb(NO ₃) ₂	
C ₁₂ H ₂₀ Br ₂ S ₂ (388,3)	Ber. C 37,15	H 5,19 S 16,52
	Gef. C 37,59	H 5,91 S 14,88

Umsetzung von o-Xylylen-bis-(dimethyl-sulfonium)-dibromid mit Natrium-äthylat

3,88 g (10 mMol) Sulfoniumsalz wurden in Äthanol gelöst und dazu unter Schütteln eine Lösung von Na-äthylat (aus 1,00 g Na) in Äthanol getropft. Unter Erwärmung fiel sofort farbloses NaBr aus. Nach etwa 30 Min. wurde das Gemisch in viel Wasser gegossen, wobei sich ein gelbliches Öl abschied, welches mit Methylenchlorid extrahiert wurde. Nach dem Trocknen mit CaCl₂ wurde das Lösungsmittel abdestilliert; zurück blieben 1,54 g (= 79 %) o-Xylylen-bis-(äthyl)-äther als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 142-143°C/12 mm, identifiziert durch Vergleich der IR-Spektren (Film) und Molekulargewichtsbestimmung.

C₁₂H₁₈O₂ (194,3) Gef. 196,5 (in Benzol)

Dimethyl-dicyanomethyl-sulfonium-bromid

14,5 g (1/10 Mol) Brom-malodinitril und 10 g Dimethylsulfid er-

gaben 12,5 g (= 60 %) Sulfoniumsalz in Form eines gelben, nadeligen Niederschlages, der sich an der Luft schnell zersetzte, im Kühlschrank jedoch einige Tage aufbewahrbar war. Bei schnellem Umkristallisieren trat teilweise Zersetzung auf; aus Acetonitril das Bromid vom Schmp. 90-96°C (Zers.)

Etwas stabiler war das Tetraphenylboranat, das sich aber beim Umkristallisieren aus Nitromethan ebenfalls etwas zersetzte. Es konnten deshalb keine besseren Analysenwerte erhalten werden:

3,476 mg Subst.	10,043 mg CO ₂ ; 2,130 mg H ₂ O
2,921 mg Subst.	0,160 ccm N ₂ bei 23°C/725 Torr
10,30 mg Subst.	1,42 ccm n/50 Pb(NO ₃) ₂

C ₂₉ H ₂₇ BN ₂ S (446,4)	Ber. C 78,02	H 6,10	N 6,28	S 7,18
	Gef. C 78,66	H 6,86	N 6,02	S 8,26

2-Oxocyclopentyl-dimethyl-sulfonium-bromid

16,3 g (1/10 Mol) 1-Brom-cyclopentan-2-on und 10 g Dimethylsulfid ergaben 21,0 g (= 93,5 %) eines braunen Öles. Durch mehrmaliges Schütteln mit Äther konnte dieses zur Kristallisation gebracht werden.

Das sehr hygroskopische Salz wurde in das Tetraphenylboranat überführt. Aus Acetonitril farblose Kristalle vom Schmp. 158-159°C (Zers.)

Analyse:

4,104 mg Subst.	12,04 mg CO ₂ ; 2,59 mg H ₂ O
-----------------	---

C ₃₁ H ₃₃ BOS (464,5)	Ber. C 80,15	H 7,16
	Gef. C 80,06	H 7,06

IR-Spektrum (KBr): Bande bei 1760 cm⁻¹ (C=O)

Phenylhydrazon des obigen Sulfoniumbromides

Zu einer wässrigen Lösung des Sulfoniumsalzes wurde eine äquimolare Menge von Phenylhydrazin-hydrobromid in Wasser gegeben; es fiel allmählich ein roter Niederschlag aus, der nach 2 Stdn. abfiltriert wurde. Das Pulver konnte nicht umkristallisiert werden, da es stets in ölig- und nicht kristallisierender Form anfiel. IR-Spektrum (KBr): NH-Bande bei ca. 3,1 μ

Katalytische Hydrierung des Phenylhydrazones

1,00 g dieses Rohproduktes wurden mit 100 mg PtO₂ in 100 ccm Metha-

nol bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Wasserstoffaufnahme nach 24 Stdn.: nur 20 ccm. Die Hydrierung wurde unterbrochen, i. Vak. das Methanol abgezogen und der Rückstand mit 100 ccm Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Abfiltrieren vom öligen Ungelösten wurde die Lösung mit Kalignost (in Wasser) versetzt: wenig farbloser Niederschlag, der abfiltriert, in Acetonitril gelöst und mit Äther ausgefällt wurde: farblose Kriställchen vom Schmp. 229-232°C. Vergleich der IR-Spektren (KBr) und Mischschmp. ergab, daß die Substanz mit Ammonium-tetraphenylboranat identisch war.

Cyclopentyl-dimethyl-sulfonium-bromid

14,9 g (1/10 Mol) Cyclopentylbromid wurden in 50 ccm Nitromethan gelöst und dazu 10 g Dimethylsulfid gegeben. Das Gemisch blieb 14 Tage bei Raumtemperatur stehen; dann wurde es in 300 ccm Äther gegossen, wobei sich wenig farbloses, bald kristallisierendes Öl abschied.

Das Bromid wurde wie üblich in das Tetraphenylboranat überführt und dieses aus Acetonitril umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 218-219°C (Zers.)

Analyse:

3,050 mg Subst. 9,252 mg CO₂; 2,060 mg H₂O

C₃₁H₃₅BS (450,5) Ber. C 82,64 H 7,83

Gef. C 82,78 H 7,56

2. Umsetzungen von Dimethyl-alkyl-sulfonium-bromiden mit Li-alanat

Allgemeine Arbeitsweise: Das Sulfoniumsalz wurde mit abs. THF, in dem es etwas löslich war, überschichtet und mit soviel käuflichem Li-alanat portionsweise versetzt, bis das Salz verschwunden war. Die exotherme Reaktion, die durch Kühlen geregelt wurde, war von kräftiger Wasserstoffentwicklung begleitet. War das Salz verschwunden, so trat bei weiterer Li-alanat-Zugabe nur mehr eine schwache Wasserstoffentwicklung ein; man ließ noch etwa 20 Min. stehen. Dann wurde das Gemisch durch langsames Zutropfen von Wasser zersetzt und das ausgeschiedene Aluminiumhydroxid sofort mit konz. Salzsäure aufgelöst. Dabei schied sich der Kohlenwasserstoff ab, der mit Methylenchlorid extrahiert wurde. Die CH₂Cl₂-Lösung wurde einmal mit Wasser durchgeschüttelt, dann mit CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel ab-

destilliert.

Bei kleineren Ansätzen (etwa 5 g Sulfoniumsalz) benötigte man etwa 50 ccm abs. THF, 100 ccm Wasser und 50 ccm konz. Salzsäure. Die Reaktion selbst dauerte nur ca. 10 bis 20 Min.

In einem Falle (Dimethyl-diphenylmethyl-sulfonium-bromid) wurde Pyridin als Lösungsmittel verwendet. Bei gleicher Arbeitsweise verlief die Reaktion wie in abs. THF.

Umsetzung von Dimethyl-9-fluorenyl-sulfonium-bromid

Aus 3,07 g (10 mMol) Sulfoniumsalz und 1,00 g Li-alanat wurden 1,60 g (= 97 %) farbloses, kristallines 9,9'-Difluorenyl erhalten. Aus Cyclohexan farblose Nadelchen vom Schmp. 239-243°C

Identifizierung durch Schmp. und Analyse:

	3,646 mg Subst.		12,640 mg CO ₂ ; 1,910 mg H ₂ O
C ₂₆ H ₁₈ (330,4)	Ber. C 94,50	H 5,50	
	Gef. C 94,61	H 5,86	

Umsetzung von Dimethyl-diphenylmethyl-sulfonium-bromid

Aus 3,09 g (10 mMol) Sulfoniumsalz und 1,00 g Li-alanat wurden 1,65 g (= 99 %) 1,1,2,2-Tetraphenyl-äthan in Form farbloser Spieße erhalten. Aus Eisessig Kristalle vom Schmp. 211-213°C.

Nach dem IR-Spektrum (KBr) und Mischschmp. identisch mit Tetraphenyl-äthan.

Umsetzung von Dimethyl-benzyl-sulfonium-bromid

Aus 23,3 g (1/10 Mol) Sulfoniumsalz und 10 g Li-alanat wurden 7,52 g eines gelben Öles erhalten. Bei der Destillation gingen bei 100-110°C 5,0 g (= 54 %) Toluol (IR-Spektrum, Film) über. Der Rückstand (2,52 g = 28 %) erstarrte bald zu gelblichen Kristallen. Nach IR-Spektrum (KBr) und Mischschmp. (48-50°C, aus Äthanol) identisch mit Dibenzyl

Umsetzung von Dimethyl-allyl-sulfonium-bromid

Die Umsetzung wurde in einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Intensivrückflußkühler vorgenommen. Zu 36,6 g (2/10 Mol) wurden unter Rühren 15 g Li-alanat portionsweise zugegeben. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit (etwa 2 ccm) wurde destilliert, sie ging bei 58-

60°C über. Nach IR-Spektrum (in CCl_4), Siedepunkt und Geruch stellte sie 1,5-Hexadien dar.

Umsetzung von o-Xylylen-bis-(dimethyl-sulfonium)-dibromid

Aus 19,4 g (1/20 Mol) Sulfoniumbromid und 10 g Li-alanat wurden 4,0 g einer gelblichen Flüssigkeit erhalten. Bei der Destillation unter Normaldruck gingen bei 136-144°C 2,0 g (= 40 %) einer farblosen Flüssigkeit über, welche nach dem IR-Spektrum (Film) mit o-Xylol identisch war.

Zurück blieben 2,1 g (= 45 %) eines Öles, das beim Abkühlen schnell erstarrte. Daraus ließ sich keine scharf schmelzende Substanz isolieren, obwohl z.B. einige Male aus Isopropanol umkristallisiert wurde. Es resultierte ein farbloses Pulver, das von 50-100°C schmolz. Auch durch Vakuumdestillation ließ sich kein einheitliches Produkt erhalten.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wiesen darauf hin, daß ein Oligomeres vorlag:

2,688 mg Subst. 8,678 mg CO_2 ; 2,250 mg H_2O

Bei $\text{C}_{112}\text{H}_{114}$ (ca. 1500) Ber. C 91,72 H 8,28

Gef. C 88,19 H 9,36 MG 1570 (CHCl_3)

3. Umsetzungen von Dimethyl-alkyl-sulfonium-bromiden mit Na-borhydrid

Umsetzung in Wasser

Da sowohl NaBH_4 als auch Dimethyl-9-fluorenyl-sulfonium-bromid gut in Wasser löslich waren, lag es nahe, die Reaktion in wässrigem Milieu auszuführen. Es konnte zwar eine sehr langsame Gasentwicklung beobachtet werden und nach einigen Tagen hatte sich auch eine genügende Menge eines braunen Niederschlags abgeschieden, aber das Produkt ließ sich nicht identifizieren.

Umsetzung in abs. Tetrahydrofuran

Dimethyl-9-fluorenyl-sulfonium-bromid und Na-borhydrid zeigten in abs. THF, in dem beide kaum löslich waren, eine langsame kontinuierliche Wasserstoffentwicklung. Nach einigen Tagen wurde mit viel Wasser versetzt und der geringe farblose Niederschlag abfiltriert. Beim Versuch, diesen aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukristallisieren,

stellte sich heraus, daß ein Gemisch aus Fluoren und Difluorenyl vorliegen mußte; die Bestätigung brachte das IR-Spektrum des Gemisches: Fluorenbanden bei 698, 1190 und 1400 cm^{-1} ; 9,9'-Difluorenylbanden bei 670, 780 und 897 cm^{-1} .

Ebenso verlief die Umsetzung mit Dimethyl-diphenylmethyl-sulfonium-bromid in abs. THF. Nach einigen Tagen wurde ein wenig Öl erhalten, das sich destillativ in Diphenylmethan und 1,1,2,2-Tetraphenyläthan trennen ließ. Identifizierung durch IR-Spektren (Film, KBr). Die Umsetzung verlief so langsam, daß sie auch nach einigen Tagen nicht beendet war.

Umsetzung in Dimethylsulfoxid

30,9 g (1/10 Mol) Dimethyl-diphenylmethyl-sulfonium-bromid wurden in 150 ccm trockenem Dimethylsulfoxid gelöst, ebenso 7,4 g (2/10 Mol) etwa 80-proz. Na-borhydrid in 50 ccm und beide Lösungen vereinigt (Eiskühlung; Intensivrückflußkühler verwenden). Die stark exotherme und unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Reaktion war nach 10 Min. abgeklungen. Das sirupöse Reaktionsgemisch wurde noch eine Stde. stehen gelassen, wobei gelegentlich kräftig durchgeschüttelt wurde. Darnach war die Gasentwicklung beendet; das Gemisch wurde in ca. 750 ccm Wasser gegossen, wobei sich ein Öl ausschied, das in Methylenchlorid aufgenommen wurde. Die CH_2Cl_2 -Lösung wurde einige Male mit Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert: 13,5 g hellgelbes Öl, das einer Destillation i. Vak. unterworfen wurde. Bei $134^\circ\text{C}/12\text{ mm}$ gingen 10,4 g (= 60 %) farbloses, im Kühlschrank kristallisierendes Diphenylmethan über, identifiziert durch das IR-Spektrum (Film).

Der Destillationsrückstand, 3,1 g (= 20 %) schwachgelber Kristalle, ließ sich ausgezeichnet aus Eisessig umkristallisieren: farblose Spieße vom Schmp. $210\text{--}211^\circ\text{C}$. Nach dem IR-Spektrum (KBr) und Mischschmp. handelte es sich um 1,1,2,2-Tetraphenyläthan.

4. Versuche zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei den Umsetzungen von Sulfoniumsalzen mit Lithiumalanat

Zersetzung mit schwerem Wasser

3,07 g (10 mmol) Dimethyl-9-fluorenyl-sulfonium-bromid wurden wie

üblich mit 1,00 g Li-alanat in abs. THF umgesetzt. Dann wurde das Gemisch jedoch nicht mit H_2O , sondern mit 5 ccm D_2O (99,9-proz.) zersetzt und hinterher mit konz. Salzsäure behandelt. Das abfiltrierte Difluorenyl (1,58 g = 96 %) zeigte keine C-D-Bande (s.u.) im IR-Spektrum (KBr).

Dimethyl-9-(9-deutero-fluorenyl)-sulfonium-bromid

0,192 g (1,0 mMol) 9-Diazofluoren wurde in einem Gemisch von 5 ccm abs. Nitromethan/abs. Äther (1 : 1) gelöst, dazu 5 ccm 10-proz. DBr-Lösung in D_2O ($\hat{=}$ 5 mMol) geschüttet und das Gemisch auf dem Dampfbade erwärmt. Unter Stickstoffentwicklung und gleichzeitiger Aufhellung der durch das Diazofluoren tiefrot gefärbten organischen Phase wurde ca. 20 Min. unter zeitweiligem Umschütteln weitererwärmt. Nach 10 Min. war die Gasentwicklung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und i.Vak. das Lösungsmittel abgezogen: 0,210 g (=86 %) rötlich gefärbtes, rohes 9-Deutero-9-brom-fluoren, das nicht weiter gereinigt wurde.

IR-Spektrum (KBr): C-D-Bande bei 2200 cm^{-1}

Diese 0,210 mg wurden in möglichst wenig abs. Nitromethan gelöst und dazu 1 ccm trockenes Dimethylsulfid gegeben. Das Gemisch blieb über Nacht stehen, am anderen Tage konnten 0,150 g 9-Deutero-9-fluorenyl-dimethyl-sulfonium-bromid in Form farbloser Nadeln abfiltriert werden.

IR-Spektrum (KBr, Leitz): C-D-Bande bei 2190 cm^{-1}

Umsetzung des deuterierten Salzes mit Lithiumalanat

Die 150 mg Sulfoniumsalz wurden wie üblich in abs. THF umgesetzt, auch die Aufarbeitung war dieselbe, also Zersetzung mit H_2O ; dabei wurde Difluorenyl erhalten. Im IR-Spektrum (KBr, Leitz) wurde keine C-D-Bande gefunden.

Umsetzung von Sulfoniumsalz und Li-alanat in äquimolaren Mengen

3,09 g (10 mMol) Dimethyl-diphenylmethyl-sulfonium-bromid wurden wie üblich mit 0,37 g (10 mMol) käufli. Li-alanat, also in äquimolaren Mengen, in abs. THF umgesetzt und 1,35 g (= 82 %) rohes, kristallines 1,1,2,2-Tetraphenyläthan erhalten.

Daraus kann man schließen, daß bei extremen Wasserausschluß und

vor allem mit gereinigtem Li-alanat wie beim Ansatz mit Li-alanat-Überschuß wohl quantitativ Tetraphenyläthan entstehen würde.

Umsetzung von Triphenyl-9-fluorenyl-phosphonium-bromid mit Li-alanat

5,07 g (10 mMol) Phosphoniumbromid wurden mit etwa 100 ccm abs. THF, in dem es etwas löslich war, überschichtet und dazu 1,00 g (26 mMol) käufli. Li-alanat portionsweise unter Umschütteln gegeben. Unter kräftiger Gasentwicklung (Wasserstoff) und Erwärmung färbte sich das Gemisch tief gelb. War alles Hydrid zugegeben, blieb das Gemisch noch eine halbe Stde. stehen und wurde dann vorsichtig mit Wasser zersetzt. Dabei schieden sich gelbe Flocken ab, welche in Methylenchlorid aufgenommen wurden. Die CH_2Cl_2 -Phase wurde einige Male mit Wasser durchgeschüttelt und mit CaCl_2 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 4,00 g gelber, kristalliner Substanz zurück.

3,36 g davon wurden im Soxhlet etwa 10 Stdn. mit konz. Salzsäure behandelt, wobei der gelbe Bestandteil verschwand. Zurück blieben 0,20 g (= 12 %) Fluoren; aus Äthanol/Wasser farblose Nadelchen vom Schmp. 112-115°C, identifiziert durch IR-Spektrum (KBr) und Mischschmp.

Die Salzsäure-Lösung (150 ccm) wurde mit 750 ccm Wasser verdünnt, wobei eine farblose Substanz ausfiel. Diese wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann mit 50 ccm Äther behandelt. Der größte Teil blieb ungelöst, aus dem Filtrat wurden 0,29 g (= 11 %) Triphenylphosphin (IR-Spektrum, Mischschmp.) isoliert.

Der farblose, ätherunlösliche Bestandteil erwies sich als Triphenyl-9-fluorenyl-phosphonium-chlorid (Mischschmp.), entstanden aus dem gelben Phosphor-Ylid. 3,0 g des Phosphoniumsalzes wurden in 150 ccm siedendem Äthanol gelöst und mit 8 ccm konz. Ammoniak versetzt: Es kristallisierten bei Abkühlen sofort 2,5 g gelbes, kristallines Phosphor-Ylid vom Schmp. 263-265°C aus, identifiziert durch Mischschmp. und Vergleich des IR-Spektrums mit Triphenyl-9-fluorenylidenphosphoran.

Gesamtausbeute an Phosphoran: 3,48 g (= 82 %, bezogen auf das eingesetzte Phosphonium-bromid)

V. Umsetzung von Dicyanomethyl-dimethyl-sulfonium-bromid mit Triäthylamin

2,07 g (10 mMol) Sulfoniumsalz wurden mit abs. THF, in dem es schwer löslich war, übergossen und dazu schnell 1,01 g (10 mMol) Triäthylamin unter kräftigem Schütteln zugegeben. Das Sulfoniumsalz verschwand nach einigen Min. vollständig, während sich ein farbloser, nadeliger Niederschlag bildete, der nach einer halben Stde. (unter zeitweiligem Schütteln) abgesaugt wurde: 1,85 g ($\approx$ 98 %) Triäthylammonium-bromid, identifiziert durch Mischschmp. und IR-Spektrum (KBr).

Das rote Filtrat wurde i.Vak. zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende rote Öl erstarrte bald; beim Versuch, dieses aus Cyclohexan umzukristallisieren, wurden in geringer Ausbeute farblose Nadelchen vom Schmp. 192-195°C isoliert. Durch Mischschmp. und IR-Spektrum (KBr) wurde deren Identität mit Tetracyanoäthylen nachgewiesen.

Umsetzungen von Tetracyanoäthylen mit Thioäthern

Zu einer Lösung von Tetracyanoäthylen in abs. Methylenchlorid wurde Dimethyl- oder Diäthylsulfid gegossen: sofort färbte sich die Lösung intensiv rot, gleichzeitig trat ein übler Geruch auf. Wurde das Lösungsmittel abgezogen, blieb stets farbloses Tetracyanoäthylen zurück; ein rotes Produkt konnte nicht gefaßt werden.

Tetracyanoäthylen wurde in abs. Methylenchlorid gelöst und dazu eine Lösung von Diphenylsulfid (in äquimolarer Menge) getropft. Der erste Tropfen der Sulfid-Lösung rief sofort intensive Blaufärbung hervor. Nachdem alles Diphenylsulfid zugetropft worden war, wurde nach etwa 10 Min. das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, wobei eine blaue und nicht umkristallisierbare Substanz zurückblieb. Bei Umkristallisierungsversuchen hellte sich stets das Lösungsmittel beim Erwärmen auf, wobei nur Tetracyanoäthylen isoliert werden konnte. Erfolgreicher verlief die Sublimation: bei etwa 100°C/12 mm sublimierte eine Substanz, welche sich in Form tiefblauer Blättchen abschied, an welchen etwas Öl haftete. Zurück blieb farbloses Tetracyanoäthylen (IR-Spektren-Vergleich, Mischschmp.). Trotz mehrmaliger Wiederholung der Sublimation konnte kein sauberes, trockenes Produkt erhalten werden. Stets schien eine Zersetzung in Diphenylsulfid und Tetracyanoäthylen

einzutreten. Eine N-Analyse konnte deshalb nur vorläufig gewertet werden (1 Mol Sulfid + 1 Mol TCÄ):

3,542 mg Subst. 0,665 ccm N₂ bei 23°C/719 Torr
C₁₈H₁₀N₄S (314,4) Ber. N 17,82 Gef. N 20,48

VI. Umsetzungen von Carbäthoxymethylen-triphenylphosphoran mit Sulfinsäurechloriden

1. 34,8 g (1/10 Mol) Phosphor-Ylid wurden in 150 ccm abs. Benzol gelöst und dazu 8,7 g (1/20 Mol) p-Toluolsulfinsäurechlorid in 50 ccm abs. C₆H₆ unter Rühren getropft. Unter Erwärmung begann sich schnell ein farbloser, kristalliner Niederschlag abzuscheiden. Nachdem alles Chlorid zugetropft worden war, wurde noch 30 Min. weitergerührt und dann 21,0 g H₂O-lösliches, kristallines Triphenyl-carbäthoxymethylphosphonium-bromid (IR-Spektrum) abgesaugt. Jedoch mußte noch eine andere Verbindung beigemischt sein, da die Ausbeute (Th. 19,2 g) zu hoch lag und das Salz außerdem noch schwefelhaltig war.

Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, zurück blieben 22,2 g einer farblosen Festschubstanz, die sich aus Cyclohexan/Benzol (1:1) umkristallisieren ließ: farblose Nadelchen vom Schmp. 201-204°C (die Substanz schmiert vorher). Auch dieses Produkt (Triphenyl-(carbäthoxy-p-toluolsulfinyl)-methylen-phosphoran) enthielt noch eine Beimischung, was sich aus Schmp., Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergab:

3,308 mg Subst. 8,972 mg CO₂; 1,713 mg H₂O
C₂₉H₂₇O₃PS (486,3) Ber. C 71,80 H 5,56
Gef. C 74,03 H 5,92 MG 457 (in Benzol)

2. Es wurde wie oben gearbeitet. Aus 34,8 g (1/10 Mol) Phosphoran und 4,9 g (1/20 Mol) Methylsulfinsäurechlorid wurden 20,2 g eines wasserlöslichen Niederschlags und 19,3 g wasserunlösliche Festschubstanz (aus dem Filtrat) erhalten. Auch hier enthielt das Phosphoniumsalz noch Schwefel.

Nimmt man an, daß die 19,3 g wasserunlöslichen Feststoffs größtenteils Triphenyl-(carbäthoxy-methylsulfinyl)-methylen-phosphoran vom Schmp. 163-167°C (schmiert vorher) darstellen, so lagen analoge Verhältnisse wie oben vor. Aus Cyclohexan: farblose Nadeln

Analyse: 2,778 mg Subst. 7,140 mg CO₂; 1,420 mg H₂O
C₂₃H₂₃O₃PS (410,5) Ber. C 67,29 H 5,65
Gef. C 70,14 H 5,72 MG 395 (in Benzol)

Literaturverzeichnis

- 1) C.K.INGOLD u. J.A.JESSOP, J.chem.Soc. (London) 1930, 713.
- 2) E.D.HUGHES u. K.I.KURIYAN, J.chem.Soc. (London) 1935, 1609.
- 3) G.M.PHILLIPS, J.S.HUNTER u. L.E.SUTTON, J.chem.Soc. (London) 1945, 146.
- 4) A.W.JOHNSON u. R.B.LACOUNT, J.Amer.chem.Soc. 83, 417 (1961).
- 5) TH.ZINCKE u. W.GLAHN, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 3039 (1907).
TH.ZINCKE u. R.BRUNE, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 185 (1911).
- 6) G.SULD u. C.C.PRICE, J.Amer.chem.Soc. 83, 1770 (1961).
G.SULD u. C.C.PRICE, J.Amer.chem.Soc. 84, 2090 (1962).
G.SULD u. C.C.PRICE, J.Amer.chem.Soc. 84, 2094 (1962).
- 7) C.C.PRICE, MIKIO HORI, T.PARASARAN u. M.POLK, J.Amer.chem.Soc. 85, 2278 (1963).
- 8) W.v.E.DOERING u. A.K.HOFFMANN, J.Amer.chem.Soc. 77, 521 (1955).
- 9) V.FRANZEN, H.J.SCHMIDT u. CHR.MERTZ, Chem.Ber. 94, 2942 (1961).
- 10) A.W.JOHNSON u. V.J.HRUBY, J.Amer.chem.Soc. 84, 3586 (1962).
- 11) W.v.E.DOERING u. C.H.DEPUY, J.Amer.chem.Soc. 75, 5955 (1953).
- 12) D.LLOYD u. J.SNEEZUM, Chem. and Ind. 1955, 1221;
D.LLOYD u. J.SNEEZUM, Tetrahedron (London) 3, 334 (1958).
- 13) F.RAMIREZ u. S.LEVY, J.Amer.chem.Soc. 79, 67 (1957);
F.RAMIREZ u. S.LEVY, J.Amer.chem.Soc. 79, 6167 (1957).
- 14) G.CILENTO, Chem. Reviews 60, 147 (1960);
C.C.PRICE u. SH.OAE, Sulfur Bonding, Kap. 5, 149, Ronald Press Comp., New York 1962
- 15) D.P.CRAIG u. E.A.MAGNUSSON, J.chem.Soc. (London) 1956, 4895.
siehe auch 3).
- 16) H.STAUDINGER u. A.GAULE, Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1965 (1916).
- 17) E.FAHR, K.DÖPPERT u. F.SCHECKENBACH, Angew.Chem. 75, 670 (1963).
- 18) E.S.BLAKE, J.Amer.chem.Soc. 65, 1267 (1943).
- 19) W.G.YOUNG, H.K.HALL Jr. u. S.WINSTEIN, J.Amer.chem.Soc. 78, 4338 (1956).
- 20) G.W.WHELAND, Resonance in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York 1955, S. 695.
- 21) G.FRAENKEL, J.Amer.chem.Soc. 82, 5846 (1960).
- 22) D.J.CRAM u. R.D.PATROS, J.Amer.chem.Soc. 85, 1273 (1963).
- 23) E.STURM u. K.HAFNER, Angew.Chem. 76, 862 (1964).

- 24) H.BEHRINGER u. H.TAUL, Chem.Ber. 90, 1398 (1957).
- 25) H.BEHRINGER u. K.FALKENBERG, Chem.Ber. 96, 1428 (1963).
- 26) CHIEN-PEN LO u. W.CROXALL, J.Amer.chem.Soc. 76, 4166 (1954).
- 27) F.R.JAPP u. F.KLINGEMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 2942, 3284, 3398 (1887).
R.R.PHILLIPS, Org. Reactions 10, 143 (1959).
- 28) H.DISSELNKÖTTER, Angew.Chem. 76, 431 (1964).
- 29) H.KAINER, Liebigs Ann.Chem. 578, 232 (1952).
- 30) A.CAHOURS, Bull.Soc.chim.France 2 25, 562 (1876).
- 31) G.S.REDDY u. C.D.WEIS, J.org.Chem. 28, 1822 (1963).
- 32) H.J.BESTMANN, Chem.Ber. 95, 58 (1962).
- 33) R.L.SHRINER u. R.ADAMS, J.Amer.chem.Soc. 46, 1683 (1924)

L e b e n s l a u f

Am 1. Januar 1938 wurde ich als einziges Kind des Beamten Franz Scheidl und seiner Frau Anna, geb. Schmidbauer, in Augsburg geboren.

Nach Abschluß meiner vierjährigen Volksschulzeit in Kirchroth bzw. Pondorf (bei Straubing) und Augsburg besuchte ich seit 1948 die Oberrealschule Augsburg, wo ich 1957 mein Abitur ablegte.

Im Wintersemester des gleichen Jahres begann ich an der Universität München mein Chemiestudium. Im November 1959 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Dezember 1961 die Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Anschließend führte ich im Organisch-Chemischen Institut der Universität München unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Behringer die vorliegende Doktorarbeit aus.

U. S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE

On 1. January 1937 there was an outbreak of the disease in the State of New York, and since then, the disease has been spreading.

The disease is caused by a virus, and is transmitted by insects, and also by contact with infected animals. The disease is characterized by a high fever, and by a general weakness of the body.

In Massachusetts the disease was first reported in 1937, and since then it has been spreading. In 1938 it was reported in the State of New York, and in 1939 it was reported in the State of Connecticut.

The disease is caused by a virus, and is transmitted by insects, and also by contact with infected animals. The disease is characterized by a high fever, and by a general weakness of the body.

